

QUÍMICA ORGÁNICA

TERCERA EDICIÓN

Herbert Meislich
Howard Nechamkin
Jacob Sharefkin
George Hademenos

- Contiene los fundamentos del curso.
- 1806 problemas totalmente resueltos.
- Cientos de problemas prácticos.
- Ideal para autoestudio.
- Es un excelente complemento para cualquier libro de texto.

Más de 30 millones de ejemplares vendidos

Mc Graw Hill

QUÍMICA ORGÁNICA

Tercera edición

HERBERT MEISLICH, Ph.D.
Professor Emeritus of Chemistry
City College of CUNY

HOWARD NECHAMKIN, Ed.D.
Professor Emeritus of Chemistry
Trenton State College

JACOB SHAREFKIN, Ph.D.
Professor Emeritus of Chemistry
Brooklyn College of CUNY

GEORGE J. HADEMENOS, Ph.D.
Visiting Assistant Professor
Department of Physics
University of Dallas

Traducción
CECILIA ÁVILA DE BARÓN
Especialista en traducción
Universidad de Los Andes

Revisión técnica
FIDEL ANTONIO CÁRDENAS S.
Máster en enseñanza de las ciencias y matemáticas
Universidad Estatal de Campinas
Ph.D., Strathclyde University
Profesor asociado del Departamento de Química
Universidad Pedagógica Nacional



Bogotá • Buenos Aires • Caracas • Guatemala • Lisboa • Madrid • México
New York • Panamá • San Juan • Santiago de Chile • São Paulo
Auckland • Hamburgo • Londres • Milán • Montreal • Nueva Delhi • París
San Francisco • San Luis • Singapur • Sidney • Tokio • Toronto

HERBERT MEISLICH ostenta una licenciatura del Brooklyn College, y una maestría y un doctorado de la Columbia University. Es profesor emérito del City College of CUNY, en donde dictó química orgánica y química general durante cuarenta años en los niveles de pregrado y doctorado. Recibió el premio de Profesor Sobresaliente en 1985, y ha sido coautor de ocho libros de texto, tres manuales de laboratorio para química general y química orgánica, y quince publicaciones sobre sus temas de investigación.

HOWARD NECHAMKIN es profesor emérito de química en el Trenton State College; durante once años se ha desempeñado como director del departamento. Su licenciatura es del Brooklyn College, su maestría del Polytechnic Institute of Brooklyn y su doctorado en ciencias de la educación de la New York University. Es autor o coautor de cincuenta y tres publicaciones y seis libros en las áreas de química inorgánica, analítica y del medio ambiente.

JACOB SHAREFKIN es profesor emérito de química en el Brooklyn College. Después de recibir su licenciatura en el City College of New York, recibió la maestría en Columbia University y el doctorado en la New York University. Sus publicaciones y temas de investigación en análisis orgánico cualitativo y compuestos orgánicos de boro y yodo han sido reconocidos por la American Chemical Society, entidad para la cual también ha diseñado exámenes sobre química orgánica de aplicación a nivel nacional en su país.

GEORGE J. HADEMENOS es profesor asistente de visita de física en la University of Dallas. Recibió su licenciatura con una especialización combinada en física y química de la Angelo State University, su maestría y doctorado en física de la University of Texas en Dallas, y completó estudios postdoctorales en medicina nuclear en el University of Massachusetts Medical Center, y en ciencias radiológicas/física biomédica en el UCLA Medical Center. Sus temas de investigación han incluido mecanismos biofísicos y bioquímicos de procesos de enfermedades, particularmente de afecciones cerebrovasculares y apoplejía. Ha dado a conocer sus trabajos en publicaciones como *American Scientist, Physics Today, Neurosurgery* y *Stroke.* Además, ha escrito tres libros: *Physics of Cerebrovascular Diseases: Biophysical Mechanisms of Development, Diagnosis, and Therapy,* publicado por Springer-Verlag; *Schaum's Outline of Physics for Pre-Med, Biology, and Allied Health Students* y *Schaum's Outline of Biology*, en coautoría con George Fried, Ph. D., ambos publicados por McGraw-Hill. Entre otros cursos, dicta física general para estudiantes de biología y pre-medicina.

Química orgánica, 3a. ed.

Avenida de las Américas 46-41. Bogotá, Colombia.

Traducido de la tercera edición en inglés de
SCHAUM'S OUTLINE OF THEORY AND PROBLEMS OF ORGANIC CHEMISTRY

ISBN: 0-07-134165-X

Editor: Lily Solano Arévalo
Jefe de Producción: Consuelo E. Ruiz M.

1234567890 2134567890

ISBN: 958-41-0132-3

Impreso en Colombia Printed in Colombia

Se imprimieron 4070 ejemplares en el mes de Septiembre de 2000
Impreso por Quebecor Impreandes

PREFACIO

El estudiante que se inicia en química orgánica se ve abrumado por hechos, conceptos y un nuevo lenguaje. Cada año, los libros de texto sobre química orgánica crecen en contenido y nivel de sofisticación. Este texto, de la serie Outline de Schaum, se trabajó para dar una visión clara del primer año de química orgánica, a través de la solución detallada y cuidadosa de problemas tratados como ejemplos, los cuales constituyen más de 80% de la obra, mientras que el porcentaje restante es una presentación concisa del material sobre el área. Nuestra meta es que los estudiantes aprendan pensando y solucionando problemas, y no simplemente escuchando los temas.

Esta obra se puede emplear como apoyo para un texto estándar, como complemento para un buen conjunto de notas de conferencias, como repaso para presentar exámenes profesionales y como mecanismo de aprendizaje para autodidactas.

La tercera edición se ha reorganizado combinando capítulos para hacer énfasis en similitudes de grupos funcionales y tipos de reacción, así como también en sus diferencias. Por consiguiente, los hidrocarburos polinucleares se han combinado con bencenos y aromaticidad. El desplazamiento nucleofílico se unió con las sustituciones aromáticas. Los ácidos sulfónicos están en el mismo capítulo con los ácidos carboxílicos y sus derivados, y las condensaciones de carbaniones están en un capítulo nuevo. Los compuestos de azufre se estudian con sus análogos de oxígeno. Esta edición también se ha actualizado para incluir efectos de solventes, espectroscopia RMC, un trabajo sobre química de polímeros y conceptos más recientes de estereoquímica, entre otro material.

HERBERT MEISLICH
HOWARD NECHAMKIN
JACOB SHAREFKIN
GEORGE J. HADEMENOS

CONTENIDO

CAPÍTULO 1

Estructura y propiedades de compuestos orgánicos

1.1 COMPUESTOS DE CARBONO

La química orgánica es el estudio de los compuestos de carbono (C), los cuales tienen **enlaces covalentes**. Los átomos de carbono pueden unirse entre sí para formar compuestos de **cadena abierta**, figura 1-1 *a*) o **compuestos cíclicos (anillo)**, figura 1-1 *c*). Ambos tipos pueden tener ramificaciones de átomos de C, figuras 1-1 *b*) y *d*). Los compuestos **saturados** tienen átomos de C enlazados entre sí por **enlaces simples**, C—C ; los compuestos **insaturados** tienen átomos de C unidos por **enlaces múltiples**. En la figura 1-1 *e*) se presentan ejemplos con **enlaces dobles** y **triples.** Los compuestos cíclicos que tienen por lo menos un átomo en el anillo, diferente al de C (un **heteroátomo**), se llaman **heterocíclicos**, figura 1-1 *f*). Los heteroátomos suelen ser oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S).

Problema 1.1 ¿Por qué hay tantos compuestos que contienen carbono? ◄

Los enlaces entre carbonos son covalentes y fuertes, de manera que el carbono puede formar largas cadenas y anillos, en los cuales puede haber ramificaciones. El carbono puede unirse a casi todos los elementos de la tabla periódica. Además, la cantidad de isómeros aumenta a medida que las moléculas orgánicas se vuelven más complejas.

Problema 1.2 Compare y establezca las diferencias entre las propiedades de compuestos iónicos y compuestos covalentes. ◄

Por lo general, los compuestos iónicos son inorgánicos; tienen puntos de fusión y ebullición elevados debido a las grandes fuerzas electrostáticas que atraen a los iones con carga opuesta; son solubles en agua e insolubles en solventes orgánicos; son difíciles de quemar; implican reacciones rápidas y simples; por otra parte, los enlaces entre elementos semejantes son raros y la isomería es poco usual.

Los compuestos covalentes por lo común son orgánicos; tienen puntos de fusión y ebullición relativamente bajos debido a sus débiles fuerzas intermoleculares; son solubles en solventes orgánicos e insolubles en agua; arden rápidamente y por tanto son susceptibles a la oxidación debido a que son menos estables al calor (usualmente se descomponen a temperaturas superiores a 700 °C); implican reacciones lentas y complejas que con frecuencia necesitan de temperaturas más altas y/o catalizadores, que producen *mezclas* de productos; las uniones con átomos de carbono también son típicas, siendo común la isomería.

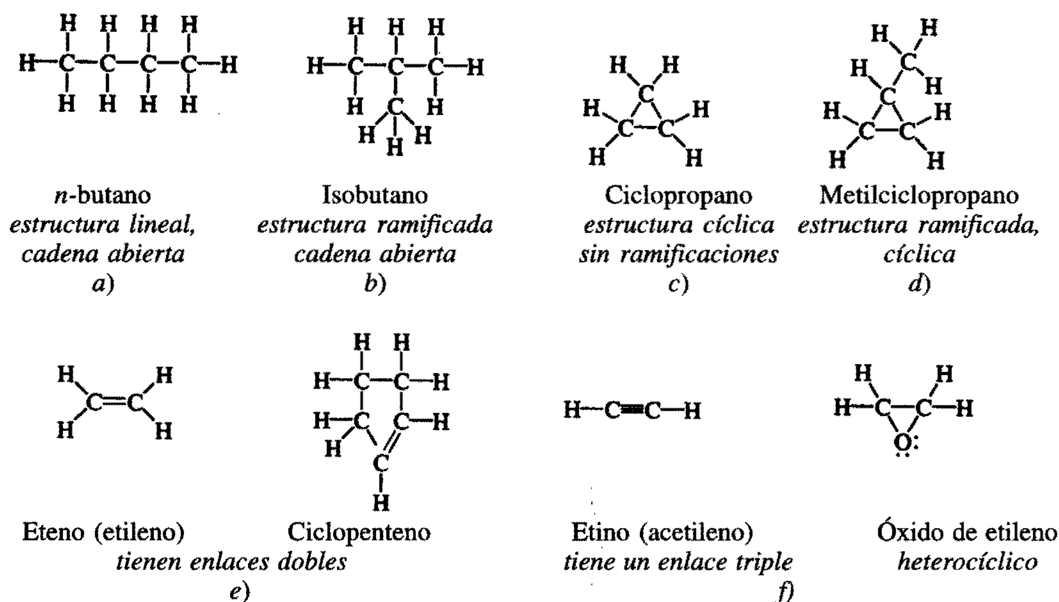


Fig. 1-1

1.2 FÓRMULAS ESTRUCTURALES DE LEWIS

Las **fórmulas moleculares** solamente incluyen las clases de átomos y la cantidad de cada uno en una molécula (como C_4H_{10} para el butano). Las **fórmulas estructurales** muestran el ordenamiento de los átomos en una molécula (*véase* figura 1.1); cuando se incluyen electrones no compartidos, se conocen como **estructuras de Lewis (símbolos electrónicos)** [*véase* figura 1-1 *f*)]. Las **covalencias** de los elementos comunes –los números de enlaces covalentes que usualmente forman– se presentan en la tabla 1-1 y ayudan a escribir las estructuras de Lewis. Los elementos multicovalentes como C, O y N pueden tener múltiples enlaces como aparece en la tabla 1-2. En las fórmulas estructurales **condensadas**, todos los átomos de H y los grupos de ramificaciones se escriben inmediatamente después del átomo de C al cual están unidos. Por tanto, la fórmula condensada para el isobutano [figura 1-1 *b*)] es $CH_3CH(CH_3)_2$.

Problema 1.3 *a*) ¿Están relacionadas las covalencias y los **números de grupo** (números de **electrones de valencia**) de los elementos en la tabla 1-1? *b*) ¿Alcanzan todos los elementos de la tabla 1-1 un octeto de electrones de valencia en sus estados de enlace? *c*) ¿Por qué los elementos del grupo 1 no están incluidos en la tabla 1-1? ◀

a) Sí. Para los elementos en los grupos 4 hasta 7, la covalencia = 8 – (el número del grupo).
b) No. Los elementos en los grupos 4 hasta 7 alcanzan el octeto, pero los elementos en los grupos 2 y 3 tienen menos de un octeto. (Los elementos en el tercer periodo y en otros más altos, como Si, S y P, pueden alcanzar más de un octeto de electrones de valencia.)
c) Forman enlaces iónicos en lugar de covalentes. (Los elementos más pesados en los grupos 2 y 3 también forman enlaces iónicos, principalmente. En general, a medida que se desciende en un grupo de la Tabla Periódica, hay preferencia por los enlaces iónicos.)

La mayoría de las moléculas que contienen carbono son tridimensionales. En el metano, los enlaces de C forman ángulos iguales de 109.5° entre sí, y cada uno de los cuatro átomos de H ocupa el vértice de un tetraedro regular cuyo centro está ocupado por el átomo de C. La relación espacial se presenta en la figura 1-2 *a*) (proyección de Newman) o en la figura 1-2 *b*) (proyección de "cuña"). Excepto para el eteno, que es plano, y el etino, que es lineal, todas las demás estructuras de la figura 1-1 son tridimensionales.

Los compuestos orgánicos muestran una amplia ocurrencia de **isómeros** que son compuestos con la misma fórmula molecular pero distintas fórmulas estructurales y, por consiguiente, poseen diferentes propiedades. Este fenómeno de **isomería** se ejemplifica con el isobutano y el *n*-butano [figuras 1-1 *a*) y *b*)]. El número de isómeros aumenta a medida que el número de átomos en la molécula orgánica se incrementa.

Tabla 1-1 Covalencias del H y los elementos del segundo periodo en los grupos 2 a 7

Grupo	1	2	3	4	5	6	7
Símbolo de Lewis	H·	·Be·	·Ḃ·	·Ċ·	·N̈·	·Ö·	·F̈:
Covalencia	1	2	3	4	3	2	1
Compuesto con H	H—H Hidrógeno	H—Be—H Hidruro de berilio	H—B—H (con H) Hidruro de boro*	CH_4 (H—C—H con H arriba y abajo) Metano	H—N̈—H (con H) Amoniaco	H—Ö—H Agua	H—F̈: Fluoruro de hidrógeno

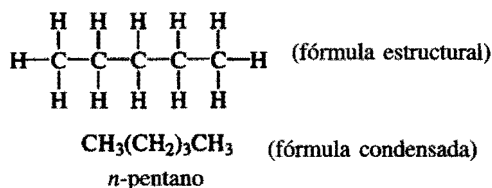
* Existe como B_2H_6.

Tabla 1-2 Enlaces covalentes normales

Enlaces para C				Enlaces para N			Enlaces para O	
—C— (cuatro enlaces sencillos)	—C=	=C=	—C≡	—N̈— (tres enlaces sencillos)	—N̈=	N̈≡	—Ö—	Ö=
como en	*como en*	*como en*	*como en*	*como en*	*como en*	*como en*	*como en*	*como en*
CH_4	$H_2C{=}CH_2$	:Ö=C=Ö:	H—C≡C—H	H—N̈—H (con H)	H—Ö—N̈=Ö:	:N≡C—H	H—Ö—H	Ö=CH₂
Metano	Eteno (etileno)	Dióxido de carbono	Etino (acetileno)	Amoniaco	Ácido nitroso	Cianuro de hidrógeno	Agua	Formaldehído

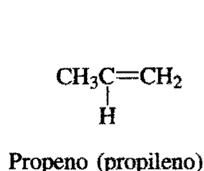
Problema 1.4 Escriba las fórmulas estructurales y condensadas para *a*) tres isómeros con fórmula molecular C_5H_{12} y *b*) dos isómeros con fórmula molecular C_3H_6. ◀

a) El carbono forma cuatro enlaces covalentes; el hidrógeno forma uno. Los carbonos pueden formar enlaces entre sí en una cadena:

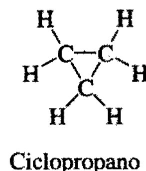


o pueden formar "ramificaciones" (como las que se muestran encerradas en el círculo en la figura 1-3) sobre la estructura lineal (que se muestran en un rectángulo).

b) Se puede tener un enlace doble o un anillo.

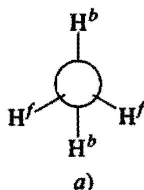


Propeno (propileno)

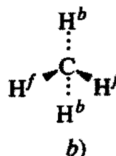


Ciclopropano

H^f's se proyecta hacia el espectador
H^b's se proyecta alejándose del espectador



a)



b)

... se proyecta detrás del plano del papel
▶ se proyecta fuera del plano del papel, hacia el lector

Fig. 1-2

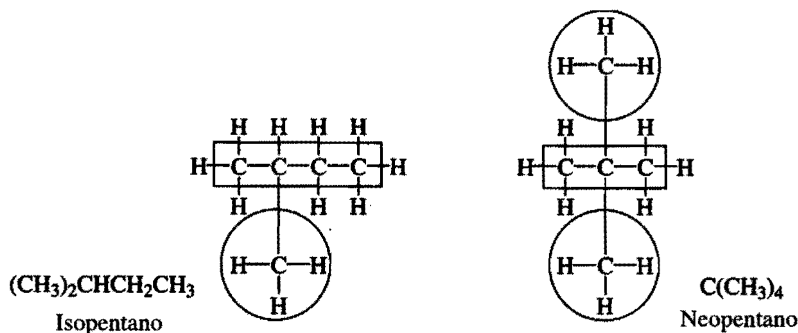


Fig. 1-3

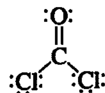
Problema 1.5 Escriba las estructuras de Lewis para *a)* hidrazina, N_2H_4; *b)* fosgeno, $COCl_2$, *c)* ácido nitroso, HNO_2. ◀

En general, primero se enlazan entre sí los átomos multicovalentes y después, para lograr sus covalencias normales, se enlazan a los átomos univalentes (H, Cl, Br, I y F). Si el número de átomos univalentes es insuficiente para este propósito, utilice enlaces múltiples o forme anillos. En su estado de enlace, los elementos del segundo periodo (C, N, O y F) tendrán ocho electrones (un octeto) pero no más. De otro lado, el número de electrones que aparece en la estructura de Lewis debe ser igual a la suma de todos los electrones de valencia de los átomos individuales de la molécula. Cada enlace representa un par de electrones compartidos.

a) El N necesita tres enlaces covalentes y el H, uno. Cada N se enlaza con otro N y dos H:



b) El C se enlaza con el O y con cada Cl. Para satisfacer la tetravalencia de C y la divalencia de O, se coloca un doble enlace entre el C y el O.



c) El átomo con la covalencia más alta, en este caso el N, suele ser el átomo ubicado en la parte más central. Por tanto, enlace cada O con el N. El H se enlaza a uno de los átomos de O y se coloca un enlace doble entre el N y el otro O. (Convénzase de que enlazar el H con el N no lo llevará a una estructura viable.)



Problema 1.6 ¿Por qué ninguna de las siguientes estructuras de Lewis para $COCl_2$ es correcta?

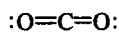
a) :C̈l—C̈=Ö—C̈l: *b)* :C̈l—C≡O—C̈l: *c)* :C̈l=C=Ö—C̈l: *d)* :C̈l=C=Ö—C̈l: ◀

El número total de electrones de valencia que tienen que aparecer en la estructura de Lewis es 24, de [2 × 7](2Cl) + 4(C) + 6(O). Las estructuras *b)* y *c)* se pueden rechazar debido a que presentan solamente 22 electrones. Además, en *b)* el O tiene 4 enlaces en lugar de 2, y en *c)* un Cl tiene 2 enlaces. En *a)*, el C y el O no tienen sus covalencias normales. En *d)* el O tiene 10 electrones aunque no puede tener más de un octeto.

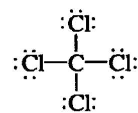
Problema 1.7 Utilice la regla del octeto de Lewis-Langmuir para escribir los símbolos electrónicos de Lewis, para *a)* HCN, *b)* CO_2, *c)* CCl_4, *d)* C_2H_6O. ◀

a) Una el H al C, porque el C tiene una covalencia más alta que el N. Las covalencias normales del N y el C se satisfacen con un triple enlace. Por consiguiente, H—C≡N: es la estructura de Lewis correcta.

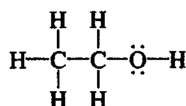
b) El C está unido a cada O mediante enlaces dobles para alcanzar las covalencias normales.



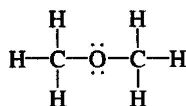
c) Cada uno de los cuatro Cl tiene enlace simple con el C tetravalente para dar



d) Los tres átomos multicovalentes pueden enlazarse como C—C—O o como C—O—C. Si los seis H se ponen de manera que el C y el O adquieran sus covalencias habituales de 4 y 2, respectivamente, logramos dos estructuras de Lewis correctas (isómeros)

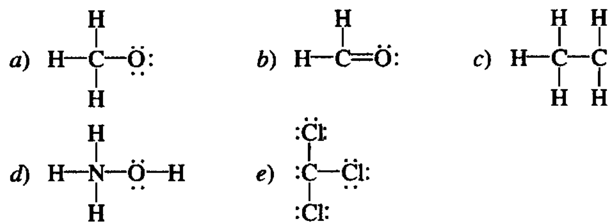


Etanol



Éter dimetílico ◀

Problema 1.8 Determine la carga positiva o negativa, si la hay, para:



◀

La carga sobre una especie es numéricamente igual al número total de electrones de valencia de los átomos no enlazados, menos el número total de electrones que aparecen en la estructura de Lewis (como enlaces o puntos).

a) La suma de los electrones de valencia (6 para el O, 4 para el C y 3 para los tres H) es 13. La fórmula de símbolos electrónicos muestra 14 electrones. La carga neta es 13–14 = –1, y la especie es el anión metóxido, $CH_3\ddot{O}:^-$.

b) En la molécula de formaldehído no hay carga porque los 12 electrones en la estructura son iguales al número de electrones de valencia; es decir, 6 para el O, 4 para el C y 2 para dos H.

c) Esta especie es neutral porque existen 13 electrones que aparecen en la fórmula y 13 electrones de valencia: 8 de dos C y 5 de cinco H.

d) Hay 15 electrones de valencia: 6 del O, 5 del N, 4 de cuatro H. La estructura electrónica de Lewis muestra 14 electrones. Tiene una carga de 15 – 4 = +1, y es el catión hidroxilamonio, $[H_3NOH]^+$.

e) Hay 25 electrones de valencia, 21 de tres Cl y 4 de C. La estructura electrónica de Lewis presenta 26 electrones. Tiene una carga de 25 – 26 = –1, y es el anión triclorometanuro, $:CCl_3^-$.

1.3 TIPOS DE ENLACES

Los **enlaces covalentes**, la base principal de los compuestos orgánicos, están formados por pares de electrones compartidos cuya conexión se puede presentar en dos formas:

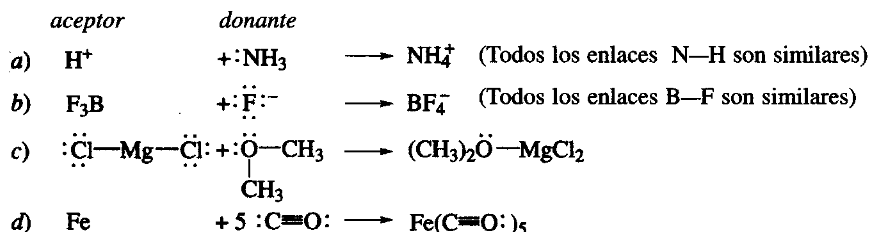
1) $A\cdot + \cdot B \rightarrow A:B$

2) $A + :B \rightarrow A:B$ covalente coordinado

aceptor donante

En el método 1), cada átomo aporta un electrón para compartirlo. En el método 2), el átomo donante B:) aporta dos electrones al "matrimonio" con el átomo aceptor A); en este caso, el enlace covalente se denomina enlace **covalente coordinado.**

Problema 1.9 Cada una de las siguientes moléculas e iones se pueden considerar formadas por enlaces covalentes coordinados. Escriba una ecuación para la formación de cada uno de ellos e indique la molécula donante y la molécula o ion aceptor. *a*) NH_4^+ b) BF_4^- *c*) $(CH_3)_2OMgCl_2$ *d*) $Fe(CO)_5$ ◀



Observe que en cada uno de los productos hay por lo menos un elemento que no tiene su covalencia usual; esto es típico de los enlaces covalentes coordinados.

Recuerde que un enlace iónico resulta de una *transferencia* de electrones ($M\cdot + A\cdot \rightarrow M^+ + :A^-$). Aun cuando el C usualmente forma enlaces covalentes, en ocasiones forma un enlace iónico (*véase* sección 3.2). Otros iones orgánicos, como CH3COO⁻ (ion acetato), tienen carga sobre los heteroátomos.

Problema 1.10 Demuestre cómo el compuesto iónico Li^+F^- se forma a partir de átomos de Li y F. ◀

Estos elementos reaccionan para lograr una configuración electrónica estable de gas noble (NGEC por *noble-gas electron configuration*). Li 3) tiene un electrón más que el He y lo pierde. F9) tiene un electrón menos que el Ne y, por consiguiente, acepta el electrón de Li.



1.4 GRUPOS FUNCIONALES

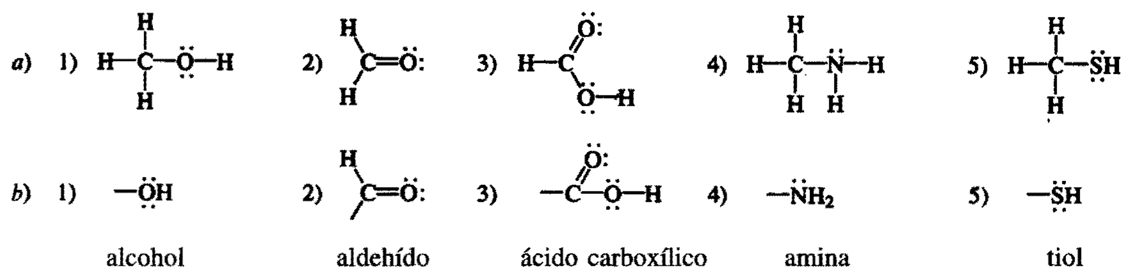
Los **hidrocarburos** contienen solamente C e hidrógeno (H). En los hidrocarburos el H se puede reemplazar por otros átomos o grupos de átomos. Estos reemplazos, llamados **grupos funcionales**, son los sitios reactivos en las moléculas. Los enlaces de C—a—C dobles y triples se consideran como grupos funcionales. En la tabla 1-3 se presentan algunos grupos funcionales comunes. Los compuestos con el mismo grupo funcional forman una **serie homóloga** que tiene propiedades químicas características similares y, con frecuencia, presenta una graduación regular en las propiedades físicas con aumento en el peso molecular.

Problema 1.11 Metano, CH_4; etano C_2H_6; y propano, C_3H_8 son los tres primeros miembros de la serie homóloga de los alcanos. ¿En cuál unidad estructural difiere cada miembro de su predecesor? ◀

Estos miembros difieren por un C y dos H; la unidad es —CH_2— (un grupo metileno).

Problema 1.12 *a*) Escriba las posibles fórmulas estructurales de Lewis para 1) CH_4O; 2) CH_2O; 3) CH_2O_2; 4) CH_5N; 5) CH_3SH. *b*) Indique y dé el nombre del grupo funcional en cada caso. ◀

El átomo con la valencia más alta usualmente es con el que se enlazan la mayoría de los demás átomos.

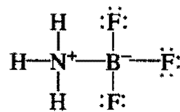


1.5 CARGA FORMAL

La carga formal de un átomo con enlace covalente es igual al número de electrones de valencia del átomo no enlazado (el número del Grupo) menos el número de electrones asignados al átomo en su estado de enlace. El número asignado es la mitad de la cantidad de electrones compartidos más la cantidad total de electrones no compartidos. La suma de todas las cargas formales en una molécula es igual a la carga de la especie. En este esquema, las cargas formales y las cargas iónicas reales (por ejemplo, NA^+) se indican con los signos + y –.

Problema 1.13 Determine la carga formal en cada átomo en las siguientes especies: *a*) H_3NBF_3 *b*) $CH_3NH_3^+$ y *c*)SO_4^{2-}. ◀

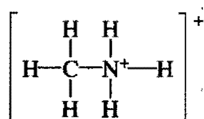
a)



	NÚMERO DE GRUPO	–	[ELECTRONES NO COMPARTIDOS	+ 1/2	ELECTRONES COMPARTIDOS]	=	CARGA FORMAL
Átomos de H	1	–	0	+	1	=	0
Átomos de F	7	–	6	+	1	=	0
Átomo de N	5	–	0	+	4	=	+1
Átomo de B	3	–	0	+	4	=	–1

La suma de todas las cargas formales es igual a la carga de la especie. En este caso, +1 en el N y –1 en el B, se cancelan

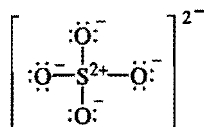
b)



y la especie es una molécula sin carga.

	NÚMERO DE GRUPO	–	[ELECTRONES NO COMPARTIDOS	+ 1/2	ELECTRONES COMPARTIDOS]	=	CARGA FORMAL
Átomos de C	4	–	0	+	4	=	0
Átomos de N	5	–	0	+	4	=	+1
Átomos de H	1	–	0	+	1	=	0
				Carga neta en la especie		=	+1

c)



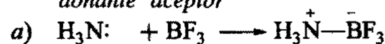
	NÚMERO DE GRUPO	–	[ELECTRONES NO COMPARTIDOS	+ 1/2	ELECTRONES COMPARTIDOS]	=	CARGA FORMAL
Átomos de S	6	–	0	+	4	=	+2
cada átomo de O	6	–	6	+	1	=	–1

La carga neta es + 2+ 4(–1) = –2

Estos ejemplos revelan que las cargas formales aparecen en un átomo que no tiene su covalencia usual y no tiene más que un octeto de electrones de valencia. Las cargas formales siempre se presentan en una molécula o ion que se pueden considerar formados como resultado de enlaces covalentes coordinados.

Problema 1.14 Demuestre cómo *a*) H_3NBF_3 y *b*) $CH_3NH_3^+$ se pueden formar a partir de enlaces covalentes coordinados. Indique el donante y el aceptor, y establezca las cargas formales. ◀

donante aceptor



a) $H_3N\!: + BF_3 \longrightarrow H_3\overset{+}{N}\!-\!\overset{-}{B}F_3$



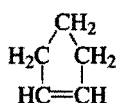
b) $CH_3\ddot{N}H_2 + H^+ \longrightarrow [CH_3\overset{+}{N}H_3]$

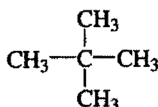
Problemas complementarios

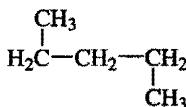
Problema 1.15 ¿Por qué los compuestos de carbono son covalentes y no iónicos? ◀

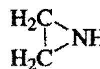
Con cuatro electrones de valencia se necesitaría demasiada energía para que el C ceda o acepte cuatro electrones. Por consiguiente, el carbono comparte electrones y forma enlaces covalentes.

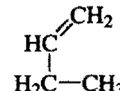
Problema 1.16 Clasifique las siguientes estructuras como i) cadena ramificada, ii) cadena lineal, iii) cíclica, iv) enlaces múltiples o v) heterocíclica


a)


b)


c)


d)


e) ◀

a) (iii) y (iv); *b*) (i); *c*) (ii); *d*) (v); *e*) (iv) y (ii).

Problema 1.17 Con base en la Tabla Periódica, prediga las covalencias de los siguientes elementos en sus compuestos de hidrógeno: *a*) O; *b*) S; *c*) Cl; *d*) C; *e*) Si; *f*) P; *g*) Ge; *h*) Br; *i*) N; *j*) Se. ◀

El número de enlaces covalentes que se forman típicamente por un elemento es de 8 menos el número del Grupo. Por tanto: *a*) 2; *b*) 2; *c*) 1; *d*) 4; *e*) 4; *f*) 3; *g*) 4; *h*) 1; *i*) 3; *j*) 2.

Problema 1.18 ¿Cuáles de los siguientes son isómeros del 2-hexeno $CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_3$?



a) $CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH_3$

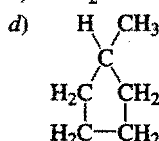


b) $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_2CH_3$

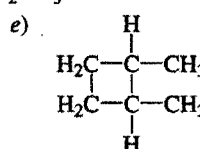


c) $CH_3CH_2CH_2CH{=}CHCH_3$

d)

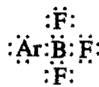


e)

 ◀

Todos, excepto *c*), que es el propio 2-hexeno.

Problema 1.19 Encuentre la carga formal para cada elemento de



y la carga neta en la especie (BF_3Ar). ◀

Átomo	Número de Grupo	−	[# de electrones no compartidos	+	$\frac{1}{2}$ # de electrones compartidos]	=	Carga formal del atomo
cada F	7		6		1		0
B	3		0		4		−1
Ar	8		6		1		+1
							0 = carga neta

Tabla 1-3 Algunos grupos funcionales comunes

Grupo funcional	Fórmula general	Nombre general	Ejemplo		
			Fórmula	Nombre IUPAC[1]	Nombre común
Ninguno	C_nH_{2n+2}	Alcano	CH_3CH_3	Et*ano*	Etano
$>C=C<$	C_nH_{2n}	Alqueno	$H_2C=CH_2$	Et*eno*	Etileno
$-C\equiv C-$	C_nH_{2n-2}	Alquino	$HC\equiv CH$	Et*ino*	Acetileno
$-Cl$	$R-Cl$	Cloruro	CH_3CH_2Cl	*Cloro*etano	Cloruro de etilo
$-Br$	$R-Br$	Bromuro	CH_3Br	*Bromo*etano	Bromuro de metilo
$-OH$	$R-OH$	Alcohol	CH_3CH_2OH	Etan*ol*	Alcohol etílico
$-O-$	$R-O-R$	Éter	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	*Etoxi*etano	Éter dietílico
$-NH_2$	RNH_2	Amina[2]	$CH_3CH_2CH_2NH_2$	1-*Amino*propano[3]	Propilamina
$-NR_3^+X^-$	$R_4N^+X^-$	Sal de amonio cuaternario	$CH_3(CH_2)_9N(CH_3)_3^+Cl^-$	Cloruro de deciltrimetil*amonio*	Cloruro de deciltrimetilamonio
$-\underset{H}{\underset{\vert}{C}}=O$	$R-\underset{H}{\underset{\vert}{C}}=O$	Aldehído	$CH_3CH_2\underset{H}{\underset{\vert}{C}}H=O$	Propan*al*	Propionaldehído
$-\underset{\vert}{C}=O$	$R-\overset{R}{\overset{\vert}{C}}=O$	Cetona	$CH_3CH_2\overset{CH_3}{\overset{\vert}{C}}=O$	2-Butan*ona*	Metiletilcetona
$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OH$	$R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OH$	Ácido carboxílico	$CH_3-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OH$	*Ácido* etan*oico*	Ácido acético

(*continúa*)

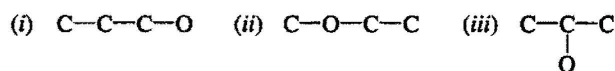
Tabla 1-3 (*continuación*)

Grupo funcional	Fórmula general	Nombre general	Ejemplo		
			Fórmula	Nombre IUPAC[1]	Nombre común
$-C(=O)-OR'$	$R-C(=O)-OR'$	Éster	$CH_3-C(=O)-OC_2H_5$	Etil etano*ato*	Acetato de etilo
$-C(=O)-NH_2$	$R-C(=O)-NH_2$	Amida	$CH_3-C(=O)-NH_2$	Etan*amida*	Acetamida
$-C(=O)-Cl$	$R-C(=O)-Cl$	Cloruro de ácilo	$CH_3-C(=O)-Cl$	*Cloruro* de etan*oilo*	Cloruro de acetilo
$-C(=O)-O-C(=O)-$	$R-C(=O)-O-C(=O)-R$	Anhídrido	$CH_3-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$	*Anhídrido* etan*oico*	Anhídrido acético
$-C\equiv N$	$R-C\equiv N$	Nitrilo	$CH_3C\equiv N$	Etano*nitrilo*	Acetonitrilo
$-NO_2$	$R-NO_2$	Nitro	CH_3-NO_2	*Nitro*metano	Nitrometano
$-SH$	$R-SH$	Tiol	CH_3-SH	Metano*tiol*	Metil mercaptano
$-S-$	$R-S-R$	Tioéter (sulfuro)	CH_3-S-CH_3	Dimetil *tioéter*	Sulfuro de dimetilo
$-S-S-$	$R-S-S-R$	Bisulfuro	$CH_3-S-S-CH_3$	Dimetil *bisulfuro*	Dimetil bisulfuro
$-S(=O)_2-OH$	$R-S(=O)_2-OH$	Ácido sulfónico	$CH_3-S(=O)_2-OH$	*Ácido* metano*sulfónico*	Ácido metanosulfónico
$-S(=O)-$	$R-S(=O)-R$	Sulfóxido	$CH_3-S(=O)-CH_3$	*Sulfóxido* de dimetilo	Sulfóxido de dimetilo
$-S(=O)_2-$	$R-S(=O)_2-R$	Sulfona	$CH_3-S(=O)_2-CH_3$	*Sulfona* de dimetilo	Sulfona de dimetilo

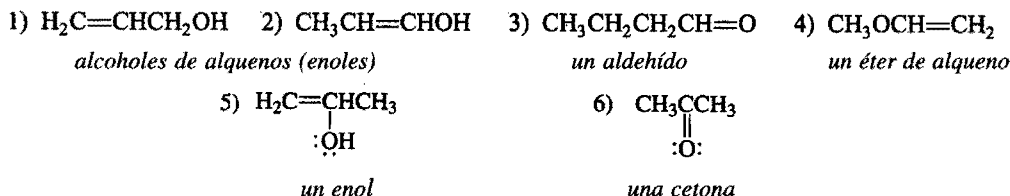
1 La parte en itálica indica el grupo.
2 Una amina primaria (1°); también existen aminas secundarias (2°), R_2NH y terciarias (3°), R_3N
3 Otro nombre es propanamina.

Problema 1.20 Escriba las estructuras de Lewis para los nueve isómeros que tienen la fórmula molecular C_3H_6O, en donde el C, el H y el O tienen sus covalencias habituales; nombre el (los) grupo(s) funcional(es) presente(s) en cada isómero. ◀

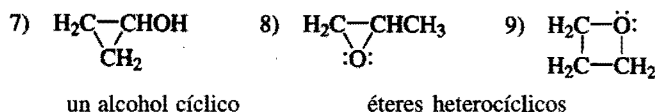
La cantidad de isómeros no se puede predecir por simple inspección de la fórmula molecular. Un método lógico es el siguiente: primero, escriba las diferentes estructuras básicas de enlaces para los átomos multivalentes, en este caso los tres C y el O. De ese modo tiene tres estructuras básicas o esqueletos:



Para completar las covalencias de 4 para el C y 2 para el O, se necesitan ocho H. Como la fórmula molecular tiene solamente seis H, se debe introducir un doble enlace o anillo en la estructura. En i) el doble enlace se puede situar de tres maneras: entre cada par de C o entre el C y el O. Si después se agregan los H obtenemos tres isómeros: 1), 2) y 3). En (ii), un doble enlace se puede colocar solamente entre los C adyacentes para obtener 4). En (iii), un doble enlace se puede colocar entre un par de C o entre C y O, obteniendo 5) y 6), respectivamente.



Además, es posible obtener tres compuestos cíclicos.



un alcohol cíclico éteres heterocíclicos

CAPÍTULO 2

Enlaces y estructura molecular

2.1 ORBITALES ATÓMICOS

Un **orbital atómico** es una región del espacio cerca del núcleo en donde existe una alta probabilidad de encontrar un electrón. Un electrón tiene una determinada energía que se designa por *a*) el nivel de energía principal (número cuántico) n relacionado con el tamaño del orbital; *b*) los subniveles *s, p, d, f* o *g* relacionados con la forma del orbital; *c*) excepto para el subnivel *s*, los demás subniveles tienen un número de orbitales iguales en energía (**orbitales degenerados**) que difieren en su orientación espacial; *d*) el espín del electrón, identificado con ↑ o ↓. En la tabla 2-1 se presenta la distribución y denominación de los orbitales.

Tabla 2-1

Nivel principal de energía n	1	2	3	4
Número máximo de electrones, $2n^2$	2	8	18	32
Subniveles [en número igual a n]	$1s$	$2s, 2p$	$3s, 3p, 3d$	$4s, 4p, 4d, 4f$
Número máximo de electrones por subnivel	2	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10, 14
Notación de orbitales llenos	$1s^2$	$2s^2, 2p^6$	$3s^2, 3p^6, 3d^{10}$	$4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^{14}$
Orbitales por subnivel	1,	1, 3	1, 3, 5	1, 3, 5, 7

El orbital *s* es una esfera alrededor del núcleo, como aparece en la sección transversal de la figura 2-1 *a*). Un orbital *p* está constituido por dos lóbulos esféricos que se tocan en lados opuestos del núcleo. Los tres orbitales *p* se representan como p_x, p_y y p_z debido a que están orientados a lo largo de los ejes *x*-, *y*- y *z*-, respectivamente [figura 2-1 *b*)]. En un orbital *p* no hay posibilidad de encontrar un electrón en el núcleo (el núcleo se llama un **punto nodal o nodo**). Las regiones de un orbital separadas por un nodo reciben los signos + y –. Estos signos *no están asociados con cargas eléctricas o iónicas.* El orbital *s* no tiene ningún nodo y por lo común se le asigna un +.

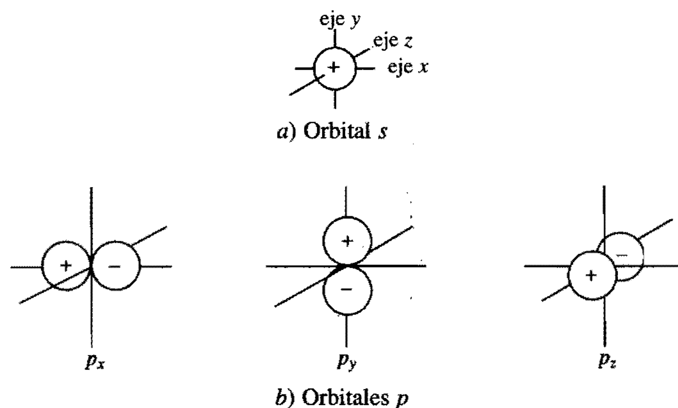


Fig. 2-1

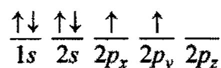
Para distribuir los electrones en los orbitales se utilizan tres principios:

1. **Principio de "Aufbau" o de distibución electrónica**. Los orbitales se llenan en orden de energía creciente: 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 4*s*, 3*d*, 4*p*, 5*s*, 4*d*, 5*p*, 6*s*, 4*f*, 5*d*, 6*p*, etc.
2. **Principio de exclusión de Pauli**. Solamente dos electrones pueden ocupar un orbital siempre y cuando tengan espines opuestos.
3. **Regla de Hund**. En orbitales con igual energía se colocan electrones de a uno, de modo que los electrones tengan espines paralelos, antes que ocurra el apareamiento. (Las sustancias con electrones desapareados son **paramagnéticas,** es decir, son atraídas por un campo magnético.)

Problema 2.1 Realice la distribución de electrones en los orbitales atómicos de *a*) carbono y *b*) oxígeno. ◀

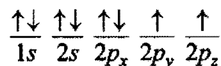
Un guión (—) representa un orbital; un espacio horizontal entre los guiones indica que hay una diferencia de energía. La energía aumenta de izquierda a derecha.

a) El número atómico del C es 6.



Observe que los dos electrones 2*p* están desapareados en cada uno de los dos orbitales *p* (regla de Hund).

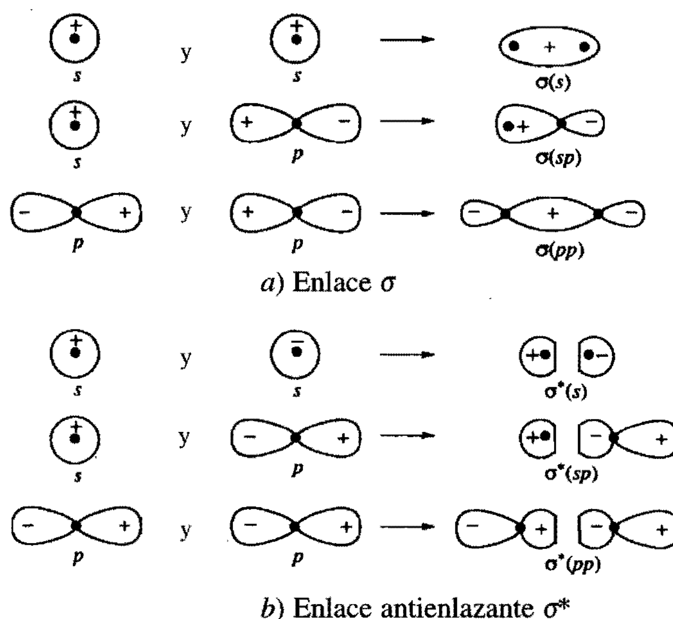
b) El número atómico del O es 8.



2.2. FORMACIÓN DE ENLACE COVALENTE – MÉTODO ORBITAL MOLECULAR (OM)

Un enlace covalente se forma por superposición de dos orbitales atómicos OA, uno de cada átomo. Esta superposición produce un nuevo orbital llamado **orbital molecular (OM)** que une a los dos átomos. La interacción de dos orbitales atómicos OA puede producir dos clases de orbitales moleculares OM. Si se superponen orbitales con signos similares se produce un **orbital molecular enlazante** que tiene una densidad electrónica alta entre los átomos y, por tanto, tiene una energía más baja (mayor estabilidad) que los orbitales atómicos individuales. Si se superponen orbitales atómicos con signos diferentes, se produce un **orbital molecular antienlazante OM*** que tiene un nodo (sitio de densidad electrónica cero) entre los átomos y, por consiguiente, tiene una energía más alta que los orbitales atómicos individuales. El asterisco representa el antienlace.

La superposición frontal de los orbitales atómicos forma un **orbital molecular sigma** (σ) OM y los enlaces se llaman **enlaces σ**, figura 2-2 *a*). El orbital molecular antienlazante OM* correspondiente se identifica con σ^*, figura 2-2 *b*). La línea imaginaria que une los núcleos de los átomos enlazados es el **eje del enlace**, cuya longitud es la **longitud del enlace**.



a) Enlace σ

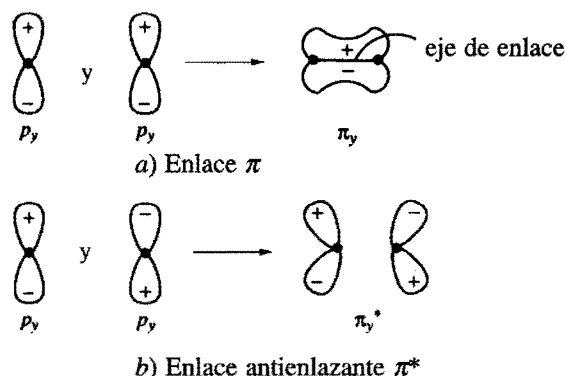
b) Enlace antienlazante σ^*

Fig. 2-2

Dos orbitales paralelos *p* se sobreponen lado a lado (superposición lateral) para formar un enlace **pi** (π), figura 2-3 *a*), o un enlace antienlazante π^*, figura 2-3 *b*). El eje de enlace se encuentra en un plano nodal (plano de densidad electrónica cero) perpendicular al plano transversal del enlace π.

Los enlaces sencillos son enlaces σ. Un enlace doble es un enlace π y un enlace σ. Un triple enlace es un enlace σ y dos enlaces π (un π_z y un π_y, si el enlace triple se toma a lo largo del eje *x*).

Aunque los orbitales moleculares incluyen toda la molécula, resulta mejor visualizar la mayoría de ellos cuando están localizados en medio de pares de átomos enlazados. Esta descripción de enlace se conoce como **combinación lineal de orbitales atómicos** (en inglés, **LCAO** por *linear combination of atomic orbitals*).



b) Enlace antienlazante π^*

Fig. 2-3

Problema 2.2 ¿Qué tipo de orbital molecular resulta de la superposición lado a lado de un orbital *s* y un orbital *p*? ◀

La superposición se muestra en la figura 2-4. La fuerza del enlace generada por la superposición entre los orbitales atómicos +*s* y la porción + del orbital *p* se anula por el efecto antienlazante generado por la superposición entre los +*s* y la porción – del orbital *p*. El orbital molecular es **no enlazante** *n*); no es mejor que dos orbitales atómicos aislados.

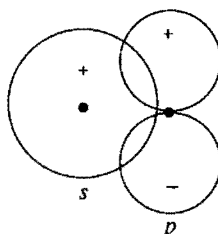


Fig. 2-4

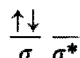
Problema 2.3 Enumere las diferencias entre un enlace σ y un enlace π. ◀

Enlace σ	Enlace π
1. Formado por superposición frontal de orbitales atómicos.	1. Formado por superposición lateral de orbitales *p* (u orbitales *p* y *d*).
2. Tiene simetría de carga cilíndrica alrededor del eje de enlace.	2. Tiene una densidad de carga máxima en el plano transversal de los orbitales.
3. Tiene rotación libre.	3. No tiene rotación libre.
4. Energía más baja.	4. Energía más alta.
5. Solamente puede existir un enlace entre dos átomos.	5. Pueden existir entre uno y dos enlaces entre dos átomos.

Problema 2.4 Realice la distribución electrónica en los orbitales moleculares *a*) H_2, *b*) H_2^+, *c*) H_2^-, *d*) He_2. Deduzca cuáles son inestables. ◀

Llene el primer orbital molecular con energía más baja con un máximo de dos electrones.

a) H_2 tiene un total de dos electrones, por consiguiente



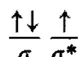
Estable (efecto de dos electrones de enlace).

b) H_2^+, formado por H^+ y H· , tiene un electrón:



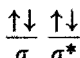
Estable (efecto de un electrón de enlace). Tienen menos fuerza de enlace que H_2.

c) H_2^-, formado teóricamente por H:⁻ y H·, tiene tres electrones:



Estable (tiene una fuerza de enlace neta de un electrón de enlace). El electrón antienlazante anula la fuerza de enlace de uno de los electrones de enlace.

d) He_2 tiene cuatro electrones, dos de cada átomo de He. La distribución electrónica es

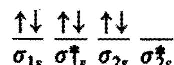


No es estable (los electrones antienlazantes y de enlace se anulan, y no existe un enlace neto). Dos átomos de He son más estables que una molécula de He_2.

Problema 2.5 Como el orbital molecular σ, formado por el orbital atómico 2*s*, tiene una energía más alta que el orbital molecular σ^*, formado por el orbital atómico 1*s*, determine si pueden existir *a*) Li_2, *b*) Be_2. ◄

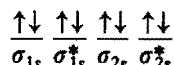
Los dos niveles de orbitales moleculares son $\sigma_{1s}\sigma^*_{1s}\sigma_{2s}\sigma^*_{2s}$, con incremento de energía de izquierda a derecha.

a) Li_2 tiene seis electrones, los cuales llenan los niveles de orbitales moleculares para dar



identificados como $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2$. Li_2 tiene un exceso de dos electrones en el orbital molecular enlazante y, por tanto, puede existir; de ninguna manera es la forma más estable del litio.

b) Be_2 tendría ocho electrones:



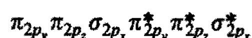
No hay electrones de enlace netos y Be_2 no existe.

La estabilidad de las moléculas puede estar cualitativamente relacionada con el **orden de enlace**, definido como

$$\text{Orden de enlace} = \frac{\begin{pmatrix}\text{número de electrones de valencia}\\ \text{en orbitales moleculares}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{número de electrones de valencia}\\ \text{en orbitales moleculares*}\end{pmatrix}}{2}$$

El orden de enlace usualmente es igual al número de enlaces σ y π entre dos átomos; es decir, 1 para un enlace simple, 2 para un enlace doble y 3 para un enlace triple.

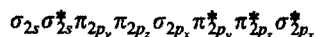
Problema 2.6 Los orbitales moleculares formados cuando los dos grupos de los tres orbitales 2*p* se superponen son



$$\pi_{2p_y}\pi_{2p_z}\sigma_{2p_x}\pi^*_{2p_y}\pi^*_{2p_z}\sigma^*_{2p_x}$$

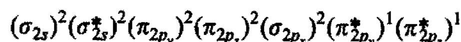
(los pares π y π^* son degenerados). *a*) Demuestre cómo predice la teoría del orbital molecular el paramagnetismo del O_2. *b*) ¿Cuál es el orden de enlace en el O_2? ◀

La secuencia de valencia de los orbitales moleculares formados por la superposición de los orbitales atómicos $n = 2$ para moléculas diatómicas es:



$$\sigma_{2s}\sigma^*_{2s}\pi_{2p_y}\pi_{2p_z}\sigma_{2p_x}\pi^*_{2p_y}\pi^*_{2p_z}\sigma^*_{2p_x}$$

O_2 tiene 12 electrones para colocar en estos orbitales moleculares, con lo que se obtiene



$$(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi^*_{2p_y})^1(\pi^*_{2p_z})^1$$

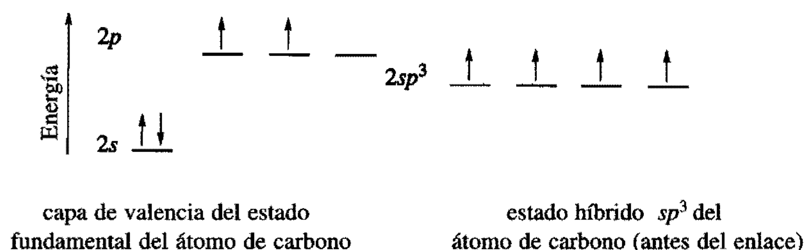
a) Los electrones en los dos orbitales moleculares antienlazantes π^*, con igual energía, están desapareados; por tanto, O_2 es paramagnético.

b) Los electrones en los primeros dos orbitales moleculares anulan entre sí el efecto. Existen 6 electrones en los siguientes tres orbitales de enlace y 2 electrones en los siguientes dos orbitales antienlazantes. Hay un efecto de enlace neto debido a 4 electrones. El orden de enlace es ½ de 4, ó 2; los dos O se unen con un enlace doble neto.

2.3 HIBRIDACIÓN DE ORBITALES ATÓMICOS

Un átomo de carbono debe suministrar cuatro orbitales con igual energía para formar cuatro enlaces σ equivalentes, como en el metano, CH_4. Se supone que los cuatro orbitales equivalentes están formados por la unión del 2*s* y los tres orbitales atómicos 2*p* para formar cuatro nuevos **orbitales híbridos**, llamados orbitales híbridos sp^3, figura 2-5. La forma de un orbital híbrido sp^3 se presenta en la figura 2-6. El lóbulo más largo, la "cabeza", que tiene la mayoría de la densidad electrónica, se superpone con un orbital de su compañero de enlace para formar el enlace. El lóbulo más pequeño, la "cola", con frecuencia se omite cuando se trazan los orbitales híbridos (*véase* figura 2-11). Sin embargo, en ocasiones la "cola" desempeña un rol importante en una reacción orgánica.

Los orbitales atómicos del carbono pueden hibridizarse en formas diferentes a la del sp^3, como se muestra en la figura 2-7. La repulsión entre pares de electrones ocasiona que estos orbitales híbridos tengan las geometrías y los ángulos de enlace máximos que se resumen en la tabla 2-2. Los orbitales híbridos sp^2 y *sp* inducen geometrías acerca de los C como se muestra en la figura 2-8. Solamente los enlaces σ, y no los enlaces π, determinan las formas moleculares.



capa de valencia del estado fundamental del átomo de carbono

estado híbrido sp^3 del átomo de carbono (antes del enlace)

Fig. 2-5

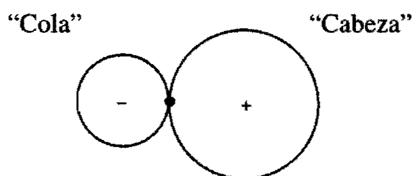


Fig. 2-6

Fig. 2-7

Tabla 2-2

Tipo	Ángulo de enlace	Geometría	Número de orbitales restantes	Tipo de enlace formado
sp^3	109.5°	Tetraedro*	0	σ
sp^2	120°	Trigonal plano	1	σ
sp	180°	Lineal	2	σ

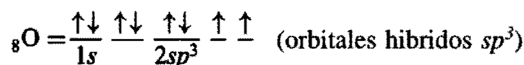
**Véase* figura 1-2

Fig. 2-8

Problema 2.7 La molécula H_2O tiene un ángulo de enlace de 105°. *a)* ¿Qué tipo de orbital atómico utiliza el O para formar con el H los dos enlaces σ equivalentes? *b)* ¿Por qué este ángulo de enlace tiene menos de 109.5°? ◀

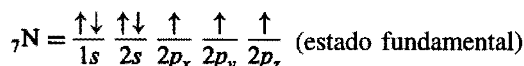
a) $$_8O = \frac{\uparrow\downarrow}{1s}\ \frac{\downarrow}{2s}\ \frac{\uparrow\downarrow}{2p_x}\ \frac{\uparrow}{2p_y}\ \frac{\uparrow}{2p_z} \text{ (estado fundamental)}$$

El O tiene dos orbitales degenerados, p_y y p_z, con los cuales forma dos enlaces equivalentes con H. Sin embargo, si el O utilizó estos orbitales atómicos, el ángulo de enlace sería de 90°, que es el ángulo entre los ejes y y z. Como en realidad el ángulo es de 105°, que está cerca de 109.5°, se presume que el O utiliza el orbital híbrido sp^3.

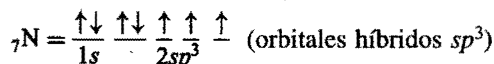


b) Los pares de electrones no compartidos ejercen una fuerza de repulsión mayor que la de los pares compartidos, lo cual ocasiona una contracción de los ángulos de enlace. Cuanto mayor sea la cantidad de pares no compartidos, tanto mayor es la contracción.

Problema 2.8 Todos los ángulos del enlace H—N—H en $:NH_3$ tienen 107°. ¿Qué tipo de orbitales atómicos utiliza el N? ◀



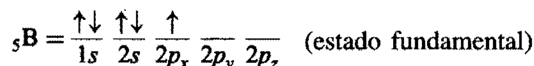
Si el estado fundamental del átomo de N utilizara sus tres orbitales atómicos de p, que tienen igual energía, para formar tres enlaces N—H equivalentes, cada ángulo del enlace H—N—H sería de 90°. Como el ángulo de enlace real es 107° y no 90°, el N, lo mismo que el O, utiliza el orbital híbrido sp^3.



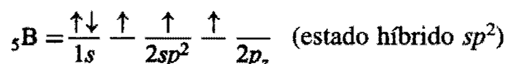
Resulta evidente que para átomos del segundo periodo, que forman más de un enlace covalente (Be, B, C, N, y O), *se debe contar con más de un orbital híbrido para cada enlace σ y cada par de electrones no compartido.* Con frecuencia, los átomos en periodos más altos también utilizan orbitales híbridos.

Problema 2.9 Indique la forma de *a*) la molécula de trifluoruro de boro (BF_3) y *b*) el anión de tetrafluoruro de boro (BF_4^-). Todos los enlaces son equivalentes. ◀

a) El orbital híbrido que utiliza el átomo central, en este caso B, determina la forma de la molécula.

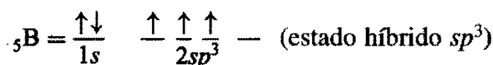


Existen tres enlaces sigma en BF_3 y ningún par compartido; por consiguiente, se necesitan tres orbitales híbridos. Así, el B utiliza el orbital híbrido sp^2, y la forma es trigonal plana. Los ángulos de enlace de F—B—F tienen 120° cada uno.



El orbital p_z vacío está en ángulo recto al plano de la molécula.

b) El B en el anión BF_4^- tiene cuatro enlaces σ y necesita cuatro orbitales híbridos. Ahora, el B está en un estado híbrido sp^3.



El orbital híbrido sp^3 vacío se superpone con un orbital lleno de F^- que contiene dos electrones,



La forma es de tetraedro; los ángulos de enlace tienen 109.5°.

Problema 2.10 Ordene los orbitales *s*, *p* y los tres orbitales híbridos tipo *sp*, en orden de energía decreciente. ◀

Cuanto más carácter de *s* tenga el orbital, tanto menor es la energía. Por tanto, el orden de energía decreciente es

$$p > sp^3 > sp^2 > sp > s$$

Problema 2.11 ¿Qué efecto tiene la hibridación sobre la estabilidad de los enlaces? ◀

Los orbitales híbridos pueden *a*) superponerse mejor y *b*) permitir ángulos de enlace más amplios, con lo que se minimiza la repulsión entre pares de electrones y se obtiene mayor estabilidad.

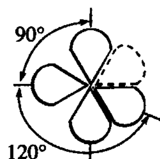
Mediante el uso de la generalización *cada par de electrones formando un enlace σ y cada par de electrones no compartidos necesita un orbital híbrido, pero no los pares de electrones que forman enlaces π;* el número de orbitales híbridos que necesita el C o cualquier otro átomo central se puede obtener así

Número de orbitales híbridos = (número de enlaces σ) + (número de *pares* de electrones *no compartidos*)

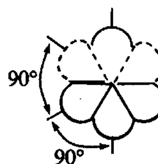
Luego, el estado híbrido del átomo se puede predecir a partir de la tabla 2-3. Si se necesitan más de cuatro orbitales híbridos, se hibridizan los orbitales *d* con el orbital *s* y los tres orbitales *p*. Si se requieren cinco orbitales híbridos, como en PCl_5, se incluye un orbital *d* para obtener los orbitales híbridos sp^3d, **trigonal bipiramidal**, figura 2-9 *a*). Para contar con seis orbitales híbridos, como en SF_6, se incluyen dos orbitales *d* para obtener los orbitales híbridos sp^3d^2 **octaédrico**, figura 2-9 *b*).

Tabla 2-3

Número de orbitales híbridos	Estado híbrido pronosticado
2	sp
3	sp^2
4	sp^3
5	sp^3d
6	sp^3d^2



a) orbitales híbridos sp^3d



b) orbitales híbridos sp^3d^2

Fig. 2-9

El método anterior también se puede utilizar para elementos multicovalentes en el segundo y, en los periodos superiores de la Tabla Periódica, con pocas excepciones.

Problema 2.12 Utilice el método de número de orbitales híbridos para determinar el estado híbrido de los elementos subrayados:

a) $\underline{C}HCl_3$ *b*) $H_2C{=}\underline{C}H_2$ *c*) $O{=}\underline{C}{=}O$ *d*) $H\underline{C}{\equiv}\underline{N}$: *e*) $H_3\underline{\ddot{O}}^+$ ◀

	Número de enlaces σ	+ Número de pares de electrones no compartidos	= Número de orbitales híbridos	Estado híbrido
a)	4	0	4	sp^3
b)	3	0	3	sp^2
c)	2	0	2	sp
d) C	2	0	2	sp
d) N	1	1	2	sp
e)	3	1	4	sp^3

2.4 ELECTRONEGATIVIDAD Y POLARIDAD

La tendencia relativa de un átomo enlazado en una molécula para atraer electrones se expresa con el término **electronegatividad**. Cuanto mayor es la electronegatividad, tanto mayor es la efectividad del átomo para atraer y retener electrones. Un enlace formado por átomos con electronegatividad diferente se conoce como **polar**. Un enlace covalente **no polar** se presenta entre átomos con una diferencia muy pequeña o de cero en electronegatividad. Unas cuantas electronegatividades relativas son



$$F(4.0) > O(3.5) > Cl, N(3.0) > Br(2.8) > S, C, I(2.5) > H(2.1)$$

El elemento más electronegativo de un enlace covalente es relativamente negativo en su carga, mientras que el elemento menos electronegativo es relativamente positivo. Los símbolos $\delta+$ y $\delta-$ representan cargas parciales (**polaridad de enlace**). Estas cargas parciales no deben confundirse con cargas iónicas. Los enlaces polares se indican con el símbolo+⟶; la punta señala hacia el átomo con más electronegatividad.

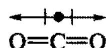
La suma de vectores de todos los momentos de enlace individuales da como resultado el **momento dipolar** neto de la molécula.

Problema 2.13 ¿Qué indican los momentos dipolares $\mu = 0$ para CO_2 y $\mu = 1.84$ D para H_2O, acerca de las formas de estas moléculas? ◀

En CO_2



El O es más electronegativo que el C y cada enlace C—O es polar como se muestra en el esquema. Un momento dipolar cero indica una distribución simétrica de cargas $\delta-$ con respecto al carbono $\delta+$. La geometría debe ser lineal; de esta manera, los momentos individuales del enlace se cancelan:



El H_2O también tiene enlaces polares. Sin embargo, como existe un momento dipolar neto, los momentos de los enlaces individuales no se cancelan y la molécula debe tener una forma *curva* o *angular*



2.5 NÚMERO DE OXIDACIÓN

El número de oxidación es un valor que se asigna a un átomo con base en electronegatividades relativas. Es igual al número del grupo menos el número de electrones asignados, cuando los electrones de enlace

están asignados al átomo más electronegativo. La suma de todos los números de oxidación (ON por *oxidation number*) es igual a la carga de la especie.

Problema 2.14 Determine el número de oxidación de cada C, $(ON)_C$, en *a)* CH_4, *b)* CH_3OH, *c)* CH_3NH_2, *d)* $H_2C{=}CH_2$. Utilice los datos $(ON)_N = -3$; $(ON)_H = 1$; $(ON)_O = -2$. ◀

Todos los ejemplos son moléculas; por consiguiente, la suma de todos los valores (ON) es 0.

a) $(ON)_C + 4(ON)_H = 0; \quad (ON)_C + (4 \times 1) = 0; \quad (ON)_C = -4$
b) $(ON)_C + (ON)_O + 4(ON)_H = 0; \quad (ON)_C + (-2) + 4 = 0; \quad (ON)_C = -2$
c) $(ON)_C + (ON)_N + 5(ON)_H = 0; \quad (ON)_C + (-3) + 5 = 0; \quad (ON)_C = -2$
d) Dado que ambos átomos de C son equivalentes,

$$2(ON)_C + 4(ON)_H = 0; \qquad 2(ON)_C + 4 = 0; \qquad (ON)_C = -2$$

2.6 FUERZAS INTERMOLECULARES

a) La interacción **dipolo-dipolo** resulta de la atracción del extremo $\delta+$ de una molécula polar hacia el extremo $\delta-$ de otra molécula polar.

b) **Puente de hidrógeno**. X—H y :Y pueden estar unidos X—H---: Y, si X y Y son átomos pequeños, altamente electronegativos como el F, el O y el N. Los puentes de hidrógeno también se presentan a nivel intramolecular.

c) **Fuerzas de London (Van der Waals)**. Los electrones de una molécula no polar pueden causar un desequilibrio momentáneo en la distribución de la carga en moléculas vecinas, induciendo de ese modo un momento dipolar temporal. Aunque cambian constantemente, estos dipolos inducidos llevan a una fuerza de atracción neta débil.

Cuanto mayor es el peso molecular de la molécula, tanto mayor es el número de electrones y mayores son estas fuerzas.

El orden de atracción es

$$\text{Puente de H} \gg \text{dipolo-dipolo} > \text{fuerzas de London}$$

Problema 2.15 Calcule las siguientes progresiones en el punto de ebullición. *a)* CH_4, −161.5°C; Cl_2, −34°C; CH_3Cl, −24°C. *b)* CH_3CH_2OH, 78°C; CH_3CH_2F, 46°C; $CH_3CH_2CH_3$, −42°C. ◀

Cuanto mayor es la fuerza intermolecular, tanto mayor es el punto de ebullición. Se deben tener en cuenta la polaridad y el peso molecular.

a) Solamente CH_3Cl es polar y tiene el punto de ebullición más alto. CH_4 tiene un peso molecular más bajo (16 g/mol) que el Cl_2 (71 g/mol) y, por tanto, tiene el punto de ebullición más bajo.
b) Solamente CH_3CH_2OH tiene enlaces de H, los cuales son una fuerza de atracción intermolecular más fuerte que la atracción dipolo-dipolo de moléculas como CH_3CH_2F, $CH_3CH_2CH_3$ que solamente tienen fuerzas de London, la atracción más débil de todas.

Problema 2.16 Los puntos de ebullición del *n*-pentano y su isómero neopentano son 36.2° y 9.5°, respectivamente. Explique esta diferencia (remítase al problema 1-4 para las fórmulas estructurales). ◀

Estos isómeros son no polares. Por tanto otro factor, la forma de la molécula, influye en el punto de ebullición. La forma del *n*-pentano es como un rodillo, mientras que la del neopentano es esférica. Los rodillos pueden tocarse en toda su longitud, mientras que las esferas se tocan sólo en un punto. Cuanto mayor es el

contacto entre moléculas, tanto mayores son las fuerzas de London. De ese modo, el punto de ebullición del *n*-pentano es más alto.

2.7 SOLVENTES

Los iones de sales con cargas opuestas son fuertemente atraídos por fuerzas electrostáticas, lo que explica los altos puntos de fusión y de ebullición de las sales. Estas fuerzas de atracción se deben sobrepasar para que las sales se disuelvan en un solvente. Los **solventes no polares** tienen un momento dipolar de cero o muy pequeño. Los **solventes próticos** son moléculas altamente polares que tienen un H que puede formar un puente de hidrógeno. Los **solventes apróticos** son moléculas altamente polares que no tienen un H que pueda formar un puente de hidrógeno.

Problema 2.17 Clasifique los siguientes solventes: *a)* $(CH_3)_2S{=}O$, sulfóxido de dimetilo; *b)* CCl_4, tetracloruro de carbono; *c)* C_6H_6, benceno; *d)* $HCN(CH_3)_2$ dimetilformamida; *e)* CH_3OH, metanol; *f)* NH_3 amoniaco líquido ◀



No polar: *b)* debido a la forma de tetraedro simétrico de la molécula, los momentos individuales del enlace C—Cl se cancelan. *c)* Con pocas excepciones, los hidrocarburos son no polares. *Prótico*: *e)* y *f)*. *Aprótico*: *a)* y *d)*. Los grupos S=O y C=O son fuertemente polares y los H unidos a C, por lo común no forman puentes de hidrógeno.

Problema 2.18 El aceite mineral, una mezcla de hidrocarburos con peso molecular alto, se disuelve en *n*-hexano pero no en agua o alcohol etílico, CH_3CH_2OH. Explique. ◀

Las fuerzas de atracción entre moléculas no polares como el aceite mineral y el *n*-hexano son muy débiles; por consiguiente, estas moléculas pueden mezclarse mutuamente y la solución es fácil de lograr. Las fuerzas de atracción entre las moléculas polares H_2O y C_2H_5OH son puentes de hidrógeno fuertes. La mayoría de las moléculas no polares no pueden superar estos puentes de hidrógeno y, por tanto, no se disuelven en dichos solventes **próticos polares**.

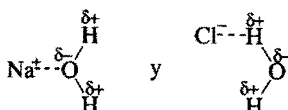
Problema 2.19 Explique por qué CH_3CH_2OH es mucho más soluble en agua que $CH_3(CH_2)_3CH_2OH$. ◀

El grupo OH de una molécula de alcohol tiende a interactuar con agua: es **hidrofílica.** La parte del hidrocarburo no interactúa sino que es repelida porque es **hidrofóbica**. Cuanto mayor es la parte hidrofóbica, menos soluble en agua es la molécula.

Problema 2.20 Explique por qué el NaCl se disuelve en agua. ◀

El agua, un solvente prótico, ayuda a separar los iones fuertemente atrayentes de la sal sólida, por **solvatación.** Muchas moléculas de agua rodean cada ion positivo (Na^+) mediante una atracción **ion-dipolo**. Los átomos de O, que están en los terminales negativos del dipolo molecular, son atraídos al catión. Típicamente, el H_2O forma un puente de hidrógeno con el ion negativo (en este caso Cl^-).

atracción ion-dipolo   *atracción enlace H*



Problema 2.21 Compare las formas en que el NaCl se disuelve en agua y en sulfóxido de dimetilo. ◀

La manera como el NaCl, una sal típica, se disuelve en agua, un solvente prótico típico, se estudió en el problema 2.20. El sulfóxido de dimetilo también solvata iones positivos mediante una atracción ion-dipolo; el O del grupo S=O es atraído al catión. Sin embargo, como este es un solvente aprótico, no hay manera de que se forme un puente de hidrógeno y los *iones negativos no se solvatan cuando las sales se disuelven en solventes apróticos*. El S, el polo positivo, está rodeado por los grupos metilo y no puede acercarse lo suficiente para solvatar el anión.

Los iones negativos que se estudian en el problema 2.21 tienen una reactividad altamente ampliada. Las pequeñas cantidades de sales que se disuelven en solventes no polares o débilmente polares existen principalmente como pares iónicos o grupos iónicos, en donde los iones con cargas opuestas están cerca uno del otro y se desplazan como unidades. Los pares iónicos apretados no tienen moléculas solventes entre los iones; los pares iónicos sueltos están separados por un pequeño número de moléculas solventes.

2.8 RESONANCIA Y ELECTRONES π DESLOCALIZADOS

La teoría de la resonancia describe especies para las cuales no se puede escribir una estructura electrónica de Lewis sencilla. Como ejemplo, considere el óxido de dinitrógeno, N_2O:

	$^{-}$:N̈=N̈$^{+}$=Ö:	$\xleftrightarrow{\text{resonancia}}$	N≡N^{+}—Ö:$^{-}$
Longitud de enlace calculada	0.120 0.115		0.110 0.147
Longitud de enlace observada	0.112 0.119		0.112 0.119

Una comparación de las longitudes de enlace calculada y observada muestra que ninguna de las estructuras es correcta. No obstante, estas estructuras de **contribuyentes (resonantes)** indican que el **híbrido de resonancia** real tiene algo de carácter de doble enlace entre el N y el O, y algo de carácter de triple enlace entre el N y el N. Este estado de cosas se describe con la estructura que no es de Lewis



en donde las líneas punteadas corresponden a enlaces parciales en los cuales hay electrones p deslocalizados en un enlace π extendido, creado por la superposición de los orbitales p en cada átomo. Véase también el diagrama de orbitales, figura 2-10. El símbolo $\leftrightarrow$ denota resonancia, *no equilibrio*.

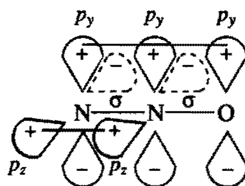


Fig. 2-10

La energía del híbrido E_h siempre es menor que la energía calculada de cualquier estructura hipotética contribuyente, E_c. La diferencia entre estas energías es la **energía de resonancia (de deslocalización)**, E_r:

$$E_r = E_c - E_h$$

Cuanto más igualdad de energía exista entre las estructuras de contribución, tanto mayor será la energía de resonancia y menos se parecerá el híbrido de resonancia a cualquiera de las estructuras

contribuyentes. Cuando estas estructuras tienen energías disímiles, el híbrido se parecerá más a la estructura con más baja energía.

Las estructuras contribuyentes *a*) difieren solamente en posiciones de electrones (los núcleos atómicos deben tener las mismas posiciones), y *b*) tienen que tener el mismo número de electrones apareados. Las energías relativas de las estructuras contribuyentes se evalúan según las siguientes reglas:

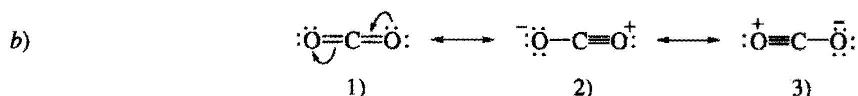
1. Las estructuras con el mayor número de enlaces covalentes son los más estables. Sin embargo, para elementos del segundo periodo (C, O, N) se debe cumplir la regla del octeto.
2. Con unas pocas excepciones, las estructuras con la menor cantidad de cargas formales son más estables.
3. Si todas las estructuras tienen carga formal, la más estable (la de energía más baja) tiene – en el átomo más electronegativo y + en el átomo más electropositivo.
4. Estructuras con cargas formales similares en átomos adyacentes tienen energías muy altas.
5. Las estructuras de resonancia con deficiencia de electrones, átomos positivamente cargados, tienen energía muy elevada y, por lo común, no se toman en cuenta.

Problema 2.22 Escriba las estructuras contribuyentes, mostrando las cargas formales cuando sea necesario, para *a*) ozono, O_3; *b*) CO_2; *c*) ácido hidrazoico, HN_3; *d*) ácido isociánico, HNCO. Identifique las estructuras más y menos estables y explique las razones para su elección. Desarrolle la estructura del híbrido. ◀

a)

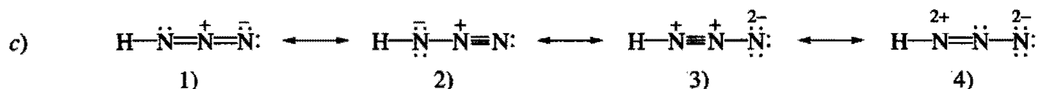


b)



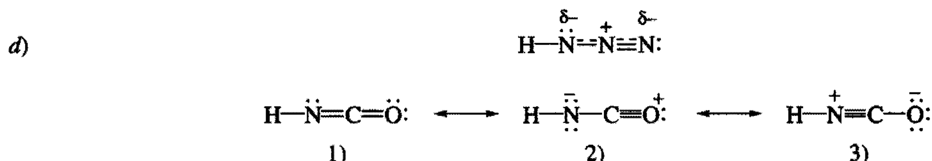
1) es más estable; no tiene carga formal. 2) y 3) tienen igual energía y son menos estables debido a que tienen cargas formales. Además, en ambos 2) y 3), un O, un elemento electronegativo, tiene una carga formal +. Como 1) es mucho más estable que 2) y 3), el híbrido es :O=C=O:, el cual corresponde a 1).

c)



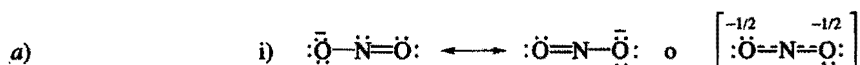
1) y 2) tienen casi la misma energía y son los más estables ya que cuentan con la menor cantidad de carga formal; 3) tiene una energía muy alta porque tiene carga + en átomos adyacentes y, en términos de valor absoluto, una carga formal total de 4. 4) tiene una energía muy alta porque el N enlazado con el H solamente tiene seis electrones. El híbrido compuesto de 1) y 2) es

d)

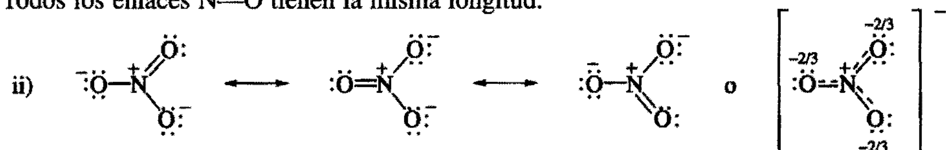


1) no tiene carga formal y es más estable; 2) es menos estable ya que la carga – está en el N y no en el O más electronegativo como en 3). El híbrido es H—N=C=O: (el mismo de 1), la estructura contribuyente más estable.

Problema 2.23 *a*) Escriba las estructuras contribuyentes y la estructura deslocalizada para i) NO_2^- y ii) NO_3^-; *b*) Utilice orbitales atómicos *p* para dibujar una estructura que muestre la deslocalización de los electrones *p* en un enlace π extendido para i) y ii). *c*) Compare la estabilidad de cada uno de los híbridos. ◀

a) 

El – está deslocalizado sobre ambos O, de modo que se puede asumir que cada uno tiene una carga de $-\frac{1}{2}$. Todos los enlaces N—O tienen la misma longitud.



Las cargas – están deslocalizadas sobre los tres O, de manera que cada uno tiene una carga de $-\frac{2}{3}$.

b) *Véase* figura 2-11.

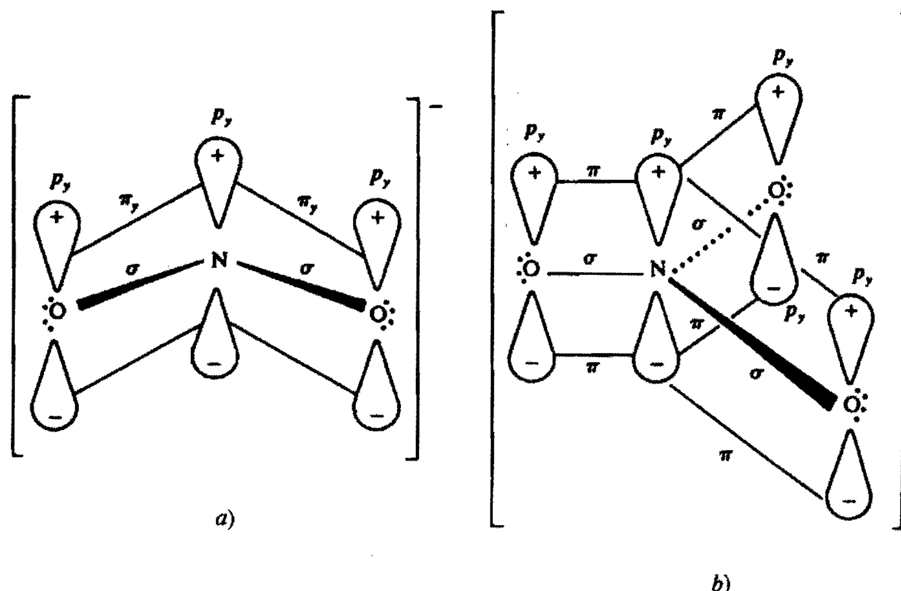
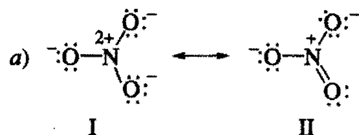
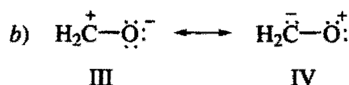


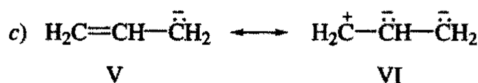
Fig. 2-11

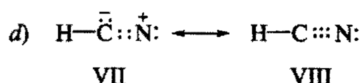
c) Se puede usar la teoría de resonancia para comparar la estabilidad de estos dos iones debido a que sólo difieren en una característica: el número de O en cada N, que se relaciona con los números de oxidación de los N. No se podría, por ejemplo, comparar a NO_3^- y HSO_3^-, ya que difieren en más de una forma; el N y el S están en diferentes grupos y periodos de la tabla periódica. NO_3^- es más estable que NO_2^- ya que la carga en NO_3^- está deslocalizada (dispersa) sobre un número mayor de O y dado que NO_3^- tiene un sistema de enlace π más extendido.

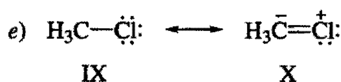
Problema 2.24 Indique cuál de las siguientes estructuras de pares de resonancia es la menos estable y no es probable que sea una estructura contribuyente. Explique las razones en cada caso.











◀

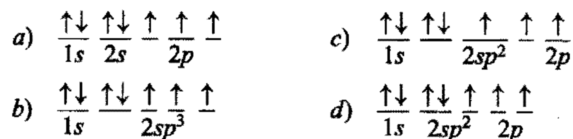
a) I tiene menos enlaces covalentes, más carga formal y un N deficiente en electrones.
b) IV tiene + en el O más electronegativo.
c) VI tiene cargas – similares en los C adyacentes, menos enlaces covalentes, más carga formal y un C deficiente en electrones.
d) VII tiene menos enlaces covalentes y un + en el N más electronegativo, que también es deficiente en electrones.
e) C en X tienen 10 electrones; esto no es posible con los elementos del segundo periodo.

Problemas complementarios

Problema 2.25 Distinga entre un orbital atómico, un orbital híbrido, un orbital molecular y un orbital molecular localizado. ◀

Un orbital atómico es una región del espacio en un *átomo*, en donde puede existir un electrón. Un orbital híbrido se crea matemáticamente a partir de un determinado número de orbitales atómicos para explicar la equivalencia de los enlaces. Un orbital molecular es una región del espacio alrededor de la *molécula completa,* capaz de acomodar electrones. Un orbital molecular localizado es una región del espacio entre un par de átomos enlazados en donde se supone que están presentes los electrones de enlace.

Problema 2.26 Muestre la población de electrones del orbital para el N no enlazado en *a)* estado fundamental, *b)* sp^3, *c)* sp^2 y *d)* estados híbridos *sp*. ◀



Observe que como la diferencia de energía entre los orbitales híbrido y *p* es muy pequeña, la regla de Hund prevalece sobre el principio de Aufbau.

Problema 2.27 *a)* NO_2^+ es lineal; *b)* NO_2^- es angular. Explíquelo en términos de los orbitales híbridos utilizados por el N. ◀

a) NO_2^+, $:\ddot{O}{=}\overset{+}{N}{=}\ddot{O}:$. El N tiene dos enlaces σ, ningún par de electrones no compartidos y, por consiguiente, necesita dos orbitales híbridos. El N utiliza orbitales híbridos *sp* y los enlaces σ son lineales. La geometría está controlada por el ordenamiento de los enlaces sigma.

b) NO_2^-, $:\ddot{O}{=}\dot{N}{:}\ddot{O}{:}^-$. El N tiene dos enlaces σ, un par de electrones no compartidos y, por consiguiente, necesita tres orbitales híbridos. El N utiliza orbitales híbridos sp^2 y el ángulo de enlace es cercano a 120°.

Problema 2.28 Dibuje una representación orbital del ion cianuro $:C{\equiv}N:^-$. ◀

Véase figura 2-12. El C y el N tienen un enlace σ y un par de electrones no compartido; por tanto, cada uno necesita de dos orbitales híbridos *sp*. En cada átomo, un orbital híbrido *sp* forma un enlace σ mientras que el otro tiene el par no compartido. Cada átomo tiene un orbital atómico p_y y un orbital atómico p_z. Los dos orbitales p_y se superponen para formar un enlace π_y en el plano *xy*; los dos orbitales p_z se superponen para formar un enlace π_z en el plano *xz*. Por consiguiente, entre los átomos de C y de N existen dos enlaces π en ángulo recto entre sí y un enlace σ.

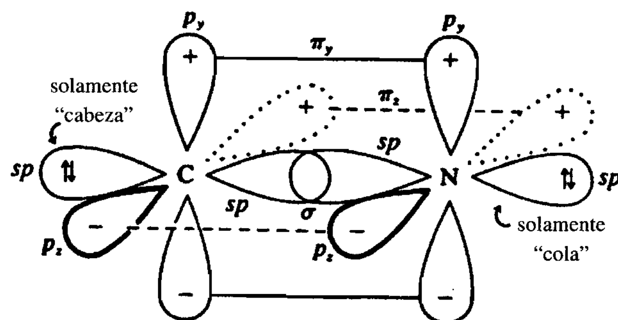


Fig. 2-12

Problema 2.29 *a)* ¿Cuál de las siguientes moléculas tiene enlaces polares: F_2, HF, BrCl, CH_4, $CHCl_3$, CH_3OH? *b)* ¿Cuáles son moléculas polares? ◀

a) HF, BrCl, CH_4, $CHCl_3$, CH_3OH.
b) HF, BrCl, $CHCl_3$, CH_3OH. Los momentos de enlace individual simétricos en CH_4 se anulan.

Problema 2.30 Considerando la diferencia de electronegatividad entre el O y el S, mostrarían H_2O o H_2S mayor *a)* atracción dipolo-dipolo; *b)* enlace de H? ◀

a) H_2O, *b)* H_2O.

Problema 2.31 El trifluoruro de nitrógeno (NF_3) y el amoniaco (NH_3) tienen un par de electrones en la cuarta esquina de un tetraedro y tienen *diferencias* de electronegatividad similares entre los elementos (1.0 para N y F, y 0.9 para N y H). Explique el mayor momento dipolo del amoniaco (1.46 D) en comparación con el del NF_3 (0.24 D). ◀

Los dipolos en los tres enlaces N—F son hacia el F, véase la figura 2-13 *a*), y se oponen y tienden a cancelar el efecto del par de electrones no compartido sobre el N. En el NH_3, los momentos para los tres enlaces N—H son hacia el N, véase la figura 2-13 *b*), y se suman al efecto del par de electrones.

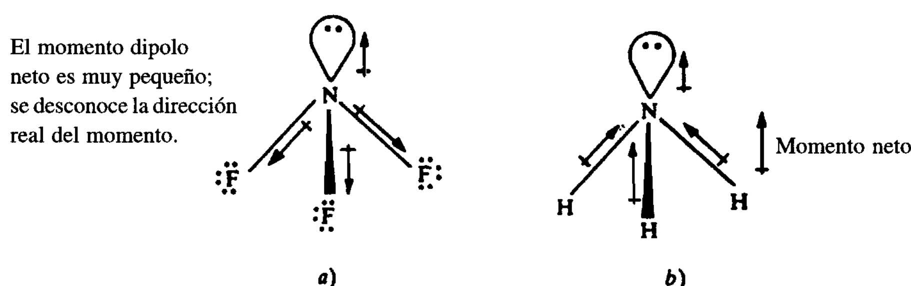
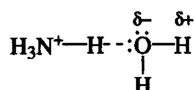


Fig. 2-13

Problema 2.32 Las sales de NH_4^+ son mucho más solubles en agua que las sales correspondientes al catión Na^+. Explique la razón. ◀

El Na^+ se solvata simplemente mediante una interacción ion-dipolo. El NH_4^+ se solvata mediante un enlace H



que es una fuerza de atracción más fuerte.

Problema 2.33 El ion F^- del NaF disuelto, es más reactivo en el sulfóxido de dimetilo,



y en acetonitrilo, $CH_3C\equiv N$, que en CH_3OH. Explique la razón. ◀

El enlace de H prevalece en CH_3OH (un solvente prótico), CH_3OH---F^-, disminuyendo de ese modo la reactividad del F^-. CH_3SOCH_3 y CH_3CN son solventes apróticos; en sus enlaces C—H, los H no tienen puente de hidrógeno.

Problema 2.34 Encuentre el estado de oxidación del C en *a)* CH_3Cl, *b)* CH_2Cl_2, *c)* H_2CO, *d)* HCOOH, y *e)* CO_2, si $(ON)_{Cl} = -1$. ◀

A partir de la sección 2.5:

a) $(ON)_C + (3 \times 1) + (-1) = 0;$ $(ON)_C = -2$

b) $(ON)_C + (2 \times 1) + [2(-1)] = 0;$ $(ON)_C = 0$

c) $(ON)_C + (2 \times 1) + [1(-2)] = 0;$ $(ON)_C = 0$

d) $(ON)_C + 2 + (-4) = 0;$ $(ON)_C = 2$

e) $(ON)_C + (-4) = 0;$ $(ON)_C = 4$

Problema 2.35 Responda Falso o Verdadero y justifique su respuesta. *a)* Como en aniones poliatómicos XY_m^{n-} (como SO_4^{2-} y BF_4^-) el átomo central X suele ser menos electronegativo que el átomo periférico Y, y tiende a adquirir un número de oxidación positivo. *b)* Los números de oxidación tienden a presentar valores más pequeños que las cargas formales. *c)* Un enlace entre átomos disímiles siempre tiende a números de oxidación diferentes de cero. *d)* El flúor nunca tiene un número de oxidación positivo. ◀

a) Verdadero. Los electrones de enlace se distribuirán en los átomos periféricos más electronegativos, dejando los átomos centrales con un número de oxidación positivo.
b) Falso. Para determinar las cargas formales se asigna un electrón de cada par compartido a cada átomo enlazado. Para determinar los números de oxidación se involucran pares de electrones, y más electrones se acercan o alejan de un átomo. Esta es la razón para números de oxidación mayores.
c) Falso. Los números de oxidación serán cero si los átomos diferentes tienen la misma electronegatividad, como en PH_3.
d) Verdadero. El F es el elemento más electronegativo; en el F_2 el número de oxidación es cero.

Problema 2.36 ¿Cuáles de las siguientes transformaciones de compuestos orgánicos son oxidaciones, cuáles reducciones y cuáles ninguna de las dos?

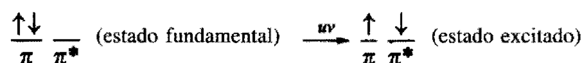
a) $H_2C{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH$
b) $CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CH{=}O$
c) $CH_3CHO \longrightarrow CH_3COOH$
d) $H_2C{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2Cl$
e) $HC\equiv CH \longrightarrow H_2C{=}CH_2$ ◀

Para responder la pregunta determine los números de oxidación (Oxidation number (O.N)) promedio de los átomos de C en el reactante y en el producto. Un aumento (más positivo o menos negativo) en el número de oxidación indica una oxidación; una disminución (más negativo o menos positivo) señala una reducción; ningún cambio significa que no se presenta ninguno de los dos casos.

En a) y *d)* la respuesta es *ninguno*, porque $(ON)_C$ no varía, es –2. *b)* y *c)* son *oxidaciones* porque los cambios respectivos son de –2 a –1 y de –1 a 0. *e)* es una reducción porque el cambio es de –1 a –2.

Problema 2.37 La irradiación con luz ultravioleta (uv) permite la rotación cerca de un enlace π. Explíquelo en términos de orbitales moleculares de enlace y de antienlace. ◀

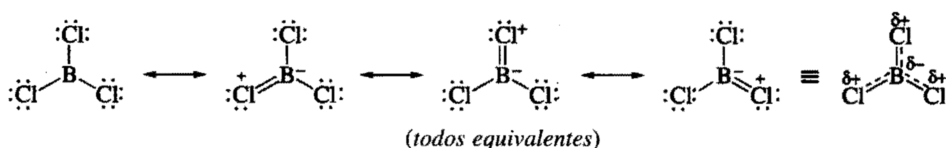
Dos orbitales atómicos *p* se superponen para formar dos orbitales moleculares pi, π (enlace) y π^* (antienlace). Los dos electrones en el orbital atómico *p* original llenan solamente el orbital molecular π (estado fundamental). Un fotón de uv excita un electrón de π a π^* (estado excitado).



(Inicialmente, el electrón excitado no cambia su espín.) Los efectos de enlazamiento de los dos electrones se anulan. Ahora sólo hay un enlace sigma entre los átomos enlazados, y la rotación se puede presentar cerca del enlace.

Problema 2.38 Escriba las estructuras de resonancia contribuyentes y el híbrido deslocalizado para (diazometano). ◀

a) El boro tiene seis electrones en su pared exterior en BCl_3 y puede acomodar ocho electrones al tener un enlace B—Cl que asume parte del carácter de doble enlace.



(*todos equivalentes*)

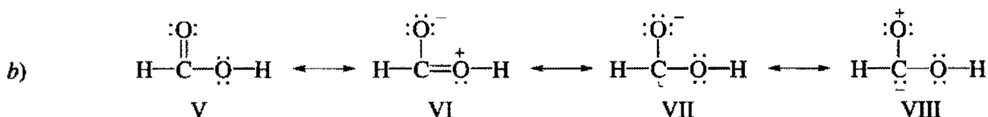
b) 

Problema 2.39 Ordene las estructuras contribuyentes para *a)* cloruro de vinilo, $H_2C{=}CHCl$, y *b)* ácido fórmico HCOOH, en orden de importancia creciente (estabilidad creciente) calificando, a partir de 1, el más importante y estable. ◀

a) 

I es más estable porque no tiene carga formal. III es menos estable ya que tiene un C deficiente en electrones. En III, el Cl utiliza un orbital 3*d* vacío para acomodar un quinto par de electrones. El flúor no podría hacerlo. El orden de estabilidad es



b) 

V y VI tienen el mayor número de enlaces covalentes y son más estables que VII u VIII. V no tiene carga formal y es más estable que VI. VIII es menos estable que VII ya que la deficiencia de electrones de VIII está en el O, que es un átomo más electronegativo que el C deficiente en electrones de VII. El orden de estabilidad es



Problema 2.40 ¿Cuál es la diferencia entre isómeros y estructuras de resonancia contribuyentes? ◀

Los isómeros son *compuestos reales* que difieren en el ordenamiento de sus átomos. Las estructuras de contribución tienen el mismo ordenamiento de átomos; ellas difieren únicamente en la distribución de sus electrones. Sus *estructuras imaginarias* se escriben para dar alguna indicación sobre la estructura electrónica de ciertas especies para las cuales no se puede escribir una estructura de Lewis típica.

Problema 2.41 Utilice el método de número de orbitales híbridos para determinar el estado híbrido de los elementos que aparecen subrayados:


a) $H\underline{C}{\equiv}CH$ *b)* $H_2\underline{C}{=}O$ *c)* $HC{\equiv}\underline{C}^-$ *d)* $\underline{Al}Cl_6^{3-}$ *e)* $\underline{P}F_5$ *f)* $CH_3\ddot{\underline{O}}CH_3$ ◄

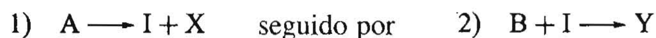
	Número de enlaces σ	+ Número de pares de electrones no compartidos	= Número de orbitales híbridos	Estado híbrido
a)	2	0	2	*sp*
b)	3	0	3	sp^2
c)	1	1	2	*sp*
d)	6	0	6	sp^3d^2
e)	5	0	5	sp^3d
f)	2	2	4	sp^3

CAPÍTULO 3

Reactividad química y reacciones orgánicas

3.1 MECANISMO DE REACCIÓN

La manera como ocurre una reacción se conoce como **mecanismo**. Una reacción puede darse en un paso o, con más frecuencia, a través de una secuencia de varios pasos. Por ejemplo $A + B \rightarrow X + Y$ puede realizarse en dos pasos:



Sustancias como I, que se forman en pasos intermedios y se consumen en pasos posteriores, se conocen como **productos intermedios**. En ocasiones, los mismos reactantes pueden dar lugar a diferentes productos mediante distintos mecanismos.

3.2 PRODUCTOS INTERMEDIOS QUE CONTIENEN CARBONO

A menudo, los productos intermedios que contienen carbono surgen de dos tipos de escisión (clivaje o ruptura) de enlace:

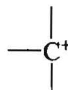
Clivaje heterolítico (polar). Ambos electrones se quedan con un grupo, por ejemplo:



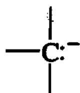
Clivaje homolítico (radical). Cada grupo por separado toma un electrón, por ejemplo:



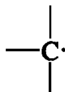
1. Los **carbocationes** son iones cargados positivamente que contienen un átomo de carbono que cuenta sólo con seis electrones en tres enlaces.



2. Los **carbaniones** son iones cargados negativamente que contienen un átomo de carbono con tres enlaces y un par de electrones no compartido.

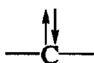


3. Los **radicales** (o **radicales libres**) son especies con, por lo menos, un electrón desapareado. Esta es una categoría amplia en donde los radicales de carbono

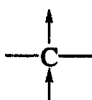


son apenas un ejemplo.

4. Los **carbenos** son una especie neutra que tiene un átomo de carbono con dos enlaces y dos electrones; existen dos clases: **singuletes**



en donde los dos electrones tienen espines opuestos y están apareados en un orbital, y **tripletes**



en donde los dos electrones tienen el mismo espín y están en diferentes orbitales.

Problema 3.1 Determine el número de orbitales híbridos de los cinco productos intermedios que contienen C y que aparecen en el siguiente recuadro, e indique el estado híbrido del átomo de C. Los electrones no compartidos (desapareados) *no requieren* un orbital híbrido y no deben incluirse en su determinación. ◄

	Número de enlaces σ +	Número de pares de electrones no compartidos =	Número de orbitales híbridos	Estado híbrido
a) carbocatión	3	0	3	sp^2
b) carbanión	3	1	4	sp^3
c) radical	3	0	3	sp^2
d) carbeno de singulete	2	1	3	sp^2
e) carbeno de triplete	2	0	2	sp

Recuerde que los dos electrones no compartidos del carbeno triplete no están apareados y, por tanto, no se cuentan; se hallan en diferentes orbitales.

Problema 3.2 Realice tres representaciones tridimensionales para los orbitales utilizados por los C en los cinco productos intermedios de carbono del problema 3.1. Coloque todos los electrones no compartidos en los orbitales apropiados. ◄

a) Un carbocatión tiene tres orbitales híbridos sp^2 trigonales planares para formar tres enlaces σ, y un orbital atómico *p* vacío, perpendicular al plano de los enlaces σ. *Véase* la figura 3-1 *a*).

b) Un carbanión tiene cuatro orbitales híbridos sp^3 tetraédricos; tres forman tres enlaces s y uno tiene el par de electrones no compartidos. *Véase* la figura 3-1 *b*).

c) Un radical tiene los mismos orbitales del carbocatión. La diferencia radica en la presencia de los electrones impares en el orbital *p* del radical. *Véase* la figura 3-1 *c*).

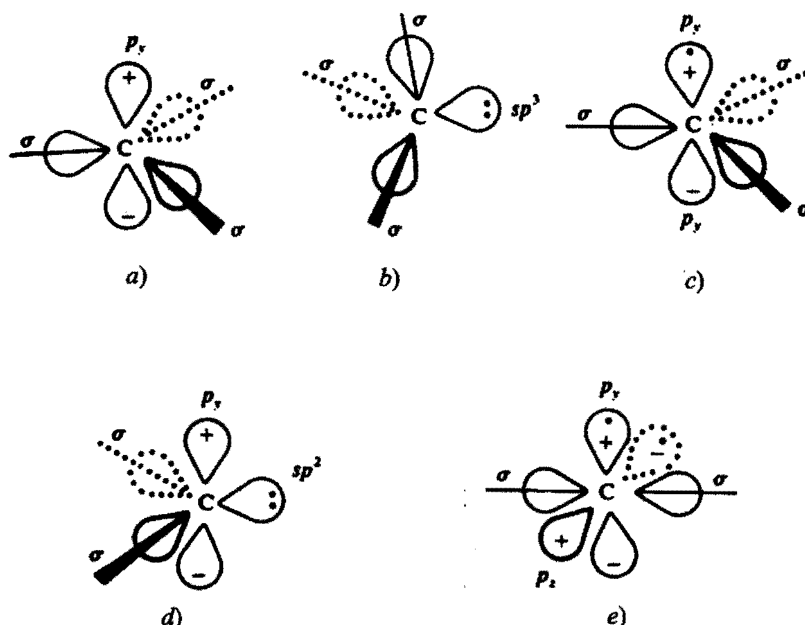


Fig. 3-1

d) Un carbeno singulete tiene tres orbitales híbridos sp^2; dos forman dos enlaces σ y el tercero contiene el par de electrones no compartidos. También tiene un orbital atómico p vacío, perpendicular al plano de los orbitales híbridos sp^2. *Véase* la figura 3-1 *d)*

e) Un carbeno triplete utiliza dos orbitales híbridos sp para formar dos enlaces σ lineales. Cada uno de los dos orbitales atómicos no hibridizados tiene un electrón. *Véase* la figura 3-1 *e)*

Problema 3.3 Escriba fórmulas para las especies resultantes de *a)* Clivaje homolítico *b)* Clivaje heterolítico del enlace C—C en el etano, C_2H_6, y clasifique estas especies. ◀

a) $H_3C{:}CH_3 \longrightarrow H_3C\cdot + \cdot CH_3$
Etano — Radicales metilo

b) $H_3C{:}CH_3 \longrightarrow H_3C^+ + {}^-{:}CH_3$
Etano — Carbocatión Carbanión

3.3 TIPOS DE REACCIONES ORGÁNICAS

1. **Desplazamiento (sustitución)** . Un átomo o un grupo de átomos en una molécula o ion es reemplazado por otro átomo o grupo de átomos.

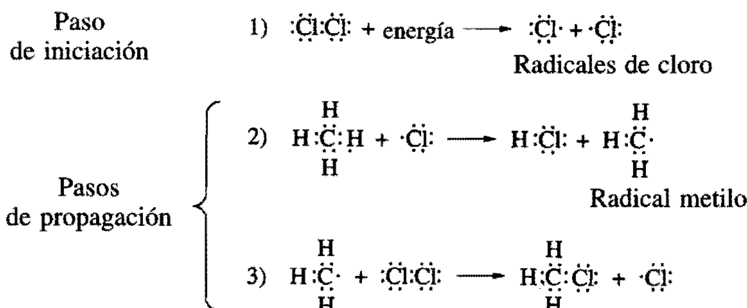
2. **Adición**. Dos moléculas se combinan para formar una sola molécula. Con frecuencia, la adición se presenta en un enlace doble o triple y, en ocasiones, en anillos de tamaño pequeño.

3. **Eliminación**. Es el inverso de la adición. Dos átomos o grupos de átomos se separan de una molécula. Si los átomos o los grupos se toman de átomos adyacentes (**eliminación** β), se forma un enlace múltiple; si se toman de átomos que no son adyacentes, se produce un anillo. El retiro de dos átomos o grupos de átomos del mismo átomo (**eliminación** α) produce un carbeno.

4. **Reordenamiento o transposición**. En la molécula los enlaces se mezclan, convirtiéndola en un isómero.

5. **Oxidación-reducción (redox)**. Estas reacciones implican la transferencia de electrones o cambio en el número de oxidación. Un descenso en el número de átomos de H enlazados con el C y un aumento en el número de enlaces con otros átomos como C, O, N, Cl, Br, F y S indican oxidación.

Problema 3.4 La siguiente es la representación de los pasos en el mecanismo de cloración del metano:



Los pasos de propagación constituyen la reacción general. *a)* Escriba la ecuación para la reacción general. *b)* ¿Cuáles son los productos intermedios en la reacción general? *c)* ¿Cuáles reacciones son homolíticas? *d)* ¿Cuál es la reacción de desplazamiento? *e)* ¿En qué reacción tiene lugar la adición? *f)* ¿Cuáles especies colisionan para producir productos secundarios? ◀

a) Sume los pasos 2 y 3: $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$.
b) Los productos intermedios formados y luego consumidos son el $H_3C\cdot$ y los radicales.
c) Todos los pasos son homolíticos. En los pasos 1 y 3, el Cl_2 se escinde; en el paso 2, el CH_4 se escinde.
d) El paso 3 implica el desplazamiento de un $\cdot\ddot{C}l$: de Cl_2 por un grupo $\cdot CH_3$. En el paso 2, $\cdot\ddot{C}l$: desplaza a un grupo $\cdot CH_3$ de un H.
e) Ninguno
f) $H_3C\cdot + \cdot CH_3 \rightarrow H_3CCH_3$ (etano)

Problema 3.5 Identifique cuáles de las siguientes sustancias son 1) carbocationes, 2) carbaniones, 3) radicales o 4) carbenos:

a) $(CH_3)_2C:$ *d)* $(CH_3)_3C:^-$ *g)* $C_6H_5\dot{C}HCH_3$
b) $(CH_3)_3C\cdot$ *e)* $CH_3CH_2\dot{C}H_2$ *h)* $CH_3\ddot{C}H$
c) $(CH_3)_3C^+$ *f)* $CH_3CH{=}CH$ ◀

1) *c)*, *f)*. 2) *d)*. 3) *b)*, *e)*, *g)*. 4) *a)*, *h)*.

Problema 3.6 Identifique cuáles de las siguientes reacciones son de sustitución, adición, eliminación, reordenamiento o transposición y redox. (Una reacción puede tener más de una denominación.)

a) $CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2BrCH_2Br$

b) $C_2H_5OH + HCl \longrightarrow C_2H_5Cl + H_2O$

c) $CH_3CHClCHClCH_3 + Zn \longrightarrow CH_3CH{=}CHCH_3 + ZnCl_2$

d) $NH_4^+(CNO)^- \longrightarrow H_2NC(=O)NH_2$

e) $CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow (CH_3)_3CH$

f) $H_2C{-}CH_2{-}CH_2$ (ciclo, CH_2 arriba) $+ Br_2 \longrightarrow BrCH_2CH_2CH_2Br$

g) $3CH_3CHO + 2MnO_4^- + OH^- \xrightarrow{\Delta} 3CH_3COO^- + 2MnO_2 + 2H_2O$ (Δ significa calor)

h) $HCCl_3 + OH^- \longrightarrow :CCl_2 + H_2O + Cl^-$

i) $BrCH_2CH_2CH_2Br + Zn \longrightarrow H_2C{-}CH_2{-}CH_2$ (ciclo, CH_2 arriba) $+ ZnBr_2$ ◀

a) Adicción y redox. En esta reacción, los dos Br se agregan a los átomos de C con doble enlace (1, 2-adición). El número de oxidación para el C ha cambiado de 4 – 2(2) – 2= –2 a 4 –2(2) – 1 = –1; el número de oxidación para el Br ha cambiado de 7 – 7 = 0 a 7 – 8 = – 1 .
b) Sustitución de un Cl por un OH.
c) Eliminación y redox. El Zn remueve dos átomos de Cl de átomos de C adyacentes para formar un doble enlace y $ZnCl_2$ (una eliminación-β). El compuesto orgánico se reduce y el Zn se oxida.
d) Reordenamiento (isomerización)
e) Reordenamiento (isomerización)
f) Adición y redox. Los Br se agregan a dos átomos de C del anillo. Estos C se oxidan y los Br se reducen.
g) Redox. CH_3CHO se oxida y el ion MnO_4^- se reduce.
h) Eliminación. Un H^+ y Cl^- son retirados del mismo carbono (eliminación-α)
i) Eliminación. Los dos Br son retirados de los C no adyacentes produciendo un anillo. Redox [*véase c)*]

3.4 REACTIVOS ELECTROFÍLICOS Y NUCLEOFÍLICOS

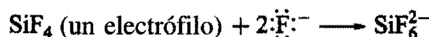
Por lo general, las reacciones ocurren en los sitios reactivos de iones y moléculas. Estos sitios se clasifican, principalmente, en dos categorías; una de ellas tiene una alta densidad electrónica debido a que el sitio *a)* tiene un par de electrones no compartidos, o *b)* es el terminal $\delta-$ de un enlace polar, o *c)* tiene electrones π en el enlace C═C. Estos sitios ricos en electrones son **nucleofílicos** y las especies que poseen esos sitios se llaman **nucleófilos** o **donantes de electrones**. La segunda categoría *a)* es capaz de adquirir más electrones, o *b)* es el terminal $\delta+$ de un enlace polar. Estos sitios deficientes en electrones son **electrofílicos** y las especies que poseen dichos sitios se llaman **electrófilos** o **aceptores de electrones**. Muchas reacciones ocurren por la formación de enlaces covalentes coordinados entre un sitio nucleofílico y uno electrofílico.



$$\text{Nu:} + \text{E} \longrightarrow \text{Nu:E}$$

Problema 3.7 Clasifique las siguientes especies como 1) nucleófilas o 2) electrófilas y explique la razón para su clasificación *a)* $H\ddot{O}:^-$, *b)* $:C{\equiv}N:^-$, *c)* $:\ddot{Br}^+$, *d)* BF_3, *e)* $H_2\ddot{O}:$, *f)* $AlCl_3$, *g)* $:NH_3$, *h)* $H_3C:^-$ (un carbanión), *i)* SiF_4, *j)* Ag^+, *k)* H_3C^+ (un carbocatión), *l)* $H_2C:$ (un carbeno), *m)* $:\ddot{I}:^-$. ◀

1) *a), b), e), g), h)* y *m)*. Todas tienen pares de electrones no compartidos. Todos los aniones son nucleófilos potenciales.
2) *d)* y *f)* son moléculas cuyos átomos centrales (B y Al) solamente tienen seis electrones y no el octeto que es más deseable; son deficientes en electrones; *c), j)* y *k)* tienen cargas positivas y, por consiguiente, son deficientes en electrones. La mayoría de los cationes son electrófilos potenciales. El Si en *i)* puede adquirir más de ocho electrones utilizando sus orbitales *d*, por ejemplo,

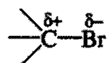


$$SiF_4 \text{ (un electrófilo)} + 2:\ddot{F}:^- \longrightarrow SiF_6^{2-}$$

Aunque el C en *l)* tiene un par de electrones no compartido, *l)* es electrofílico debido a que el C tiene solamente seis electrones.

Problema 3.8 ¿Por qué la reacción de $CH_3Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-$ es un desplazamiento nucleofílico? ◀

El $:\ddot{O}H^-$ tiene electrones no compartidos y es un nucleófilo. Debido a la naturaleza polar del enlace C—Br,



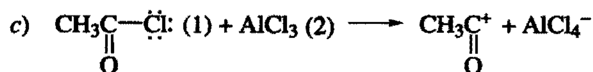
El C actúa como un sitio electrofílico. El nucleófilo $H\ddot{O}:^-$ inicia el desplazamiento del Br^- por el OH^-.

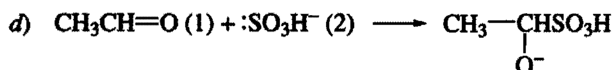
Problema 3.9 Indique si el reactante 1) ó 2) es el nucleófilo o el electrófilo en las siguientes reacciones:



a) $H_2C{=}CH_2$ 1) + Br_2 2) → $BrCH_2{-}CH_2Br$


b) $CH_3NH_3^+$ (1) + CH_3COO^- (2) → $CH_3NH_2 + CH_3COOH$


c) $CH_3C(=O)—\ddot{C}l$: (1) + $AlCl_3$ (2) ⟶ $CH_3C^+(=O)$ + $AlCl_4^-$


d) $CH_3CH=O$ (1) + $:SO_3H^-$ (2) ⟶ $CH_3—CH(O^-)SO_3H$ ◀

	a)	*b)*	*c)*	*d)*
Nucleófilo	(1)	(2)	(1)	(2)
Electrófilo	(2)	(1)	(2)	(1)

3.5 TERMODINÁMICA

La termodinámica y la velocidad de una reacción determinan si la reacción se realiza. La termodinámica de un sistema se describe en términos de varias funciones importantes:

1) ΔE, el cambio en la **energía** es igual a q_v, el calor transferido hacia o desde un sistema a volumen constante: $\Delta E = q_v$.
2) ΔH, el cambio en **entalpía** es igual a q_p, el calor transferido hacia o desde un sistema a presión constante: $\Delta H = q_p$. Como la mayor parte de las reacciones orgánicas se realizan bajo presión atmosférica, en recipientes abiertos, ΔH se utiliza con más frecuencia que ΔE. Para reacciones que incluyen líquidos o sólidos: $\Delta E = \Delta H$. El ΔH de una reacción química es la diferencia entre las entalpías de los productos, H_P, y los reactantes, H_R:

$$\Delta H = H_P - H_R$$

   Si los enlaces en los productos son más estables que los enlaces en los reactantes, se libera energía, y ΔH es negativo. La reacción es **exotérmica**.
3) ΔS es el cambio en la **entropía.** La entropía es una medida de aleatoriedad. Cuanto mayor es la aleatoriedad, tanto mayor es S; cuanto mayor es el orden, tanto menor es S. Para una reacción,

$$\Delta S = S_P - S_R$$

4) $\Delta G = G_P - G_R$ es el cambio en **energía libre**. A temperatura constante,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T = \text{temperatura absoluta})$$

   Para que una reacción sea espontánea, ΔG tiene que ser negativo.

Problema 3.10 Determine si las siguientes reacciones tienen un ΔS negativo o positivo y dé una razón para su decisión.


a) $H_2 + H_2C=CH_2$ ⟶ H_3CCH_3


b) $H_2C—CH_2$ (ciclo con CH_2) $\xrightarrow{\Delta}$ $H_3C—CH=CH_2$


c) $CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$ ⟶ $CH_3COOH + H_2O$ ◀

a) Negativo. Dos moléculas se están convirtiendo en una molécula y hay más orden (menos aleatoriedad) en el producto ($S_P < S_R$).
b) Positivo. El rígido anillo se abre para permitir que el compuesto tenga rotación libre alrededor del enlace simple C—C. Ahora hay más aleatoriedad ($S_P > S_R$).
c) Positivo. Los iones se solvatan debido al mayor número de moléculas de H_2O que hay en CH_3COOH. Cuando los iones forman moléculas, muchas de estas moléculas de H_2O quedan libres y, por tanto, tienen más aleatoriedad ($S_P > S_R$).

Problema 3.11 Prediga el estado más estable del H_2O (vapor, líquido o hielo), en términos de *a*) entalpía, *b*) entropía, *c*) energía libre. ◀

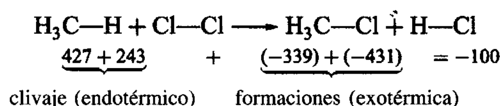
a) Gas → Líquido → Sólido son procesos exotérmicos y, por consiguiente, el hielo tiene la menor entalpía. Por esta razón, el hielo debe ser más estable.
b) Sólido → Líquido → Gas muestra un incremento en la aleatoriedad y, por tanto, aumenta la entropía. Por esta razón, el vapor debe ser más estable.
c) Aquí, las tendencias a entalpía más baja y entropía más alta son opuestas; no se pueden usar de manera independiente para indicar el estado favorecido. Solamente se puede utilizar *G*, que da el equilibrio entre *H* y *S*. Se favorece el estado con *G* más bajo o la reacción con el ΔG más negativo. Para el H_2O, éste es el estado líquido, un hecho que no se puede predecir hasta que se haga un cálculo utilizando la ecuación $G = H - TS$.

3.6 ENERGÍAS DE DISOCIACIÓN DE ENLACE

La **energía de disociación de enlace**, ΔH, es la energía necesaria para la homólisis endotérmica de un enlace covalente: A:B → A· + ·B; ΔH es positivo. La *formación* del enlace, el inverso de esta reacción, es exotérmica y los valores de ΔH son negativos. Cuanto más positivo es el valor de ΔH, tanto más fuerte es el enlace. El ΔH de la reacción es la suma de todos los valores ΔH (positivos) para clivajes de enlace *más* la suma de todos los valores ΔH (negativos) para las formaciones de enlace.

Problema 3.12 Calcule ΔH para la reacción $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$. Las energías de disociación de enlace, en kJ/mol, son 427 para el enlace C—H, 243 para el enlace Cl—Cl, 339 para el enlace C—Cl y 431 para el enlace H—Cl. ◀

Los valores se presentan debajo de los enlaces involucrados:



La reacción es exotérmica, con $\Delta H = -100$ kJ/mol.

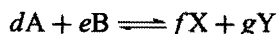
Problema 3.13 Compare las fuerzas de los enlaces entre átomos similares que tienen: *a*) enlaces simples entre átomos con y sin pares de electrones no compartidos, *b*) enlaces triples, dobles y sencillos. ◀

a) Los enlaces son más débiles entre átomos con pares de electrones no compartidos debido a la repulsión interelectrónica.
b) La superposición de orbitales *p* fortalece los enlaces, y las energías de enlace son más altas para enlaces triples y más pequeñas para enlaces sencillos.

3.7 EQUILIBRIO QUÍMICO

Una reacción química puede proceder en cualquier dirección, dA+ eB $\rightleftharpoons$ fX +gY, inclusive si va en dirección hasta un nivel microscópico. Un **estado de equilibrio** se alcanza cuando *las concentraciones de A, B, X* y *Y ya no cambian* aunque se estén realizando las reacciones inversa y de avance.

Toda reacción reversible tiene una expresión de equilibrio en donde K_e, la **constante de equilibrio**, está definida en términos de concentraciones molares (mol/L) como se indica con los paréntesis cuadrados:



$$dA + eB \rightleftharpoons fX + gY$$

$$K_e = \frac{[X]^f[Y]^g}{[A]^d[B]^e}$$ Productos favorecidos; K_e es grande
Reactantes favorecidos; K_e es pequeña

K_e solamente varía con la temperatura.

El ΔG de una reacción se relaciona con K_e mediante

$$\Delta G = -2.303\ RT\ \log K_e$$

en donde R es la constante molar del gas (R = 8.314 J mol $^{-1}$ K $^{-1}$) y T es la temperatura absoluta (en grados Kelvin).

Problema 3.14 Dada la reacción reversible



$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

¿qué cambios podría hacer usted para aumentar el rendimiento de $CH_3COOC_2H_5$? ◀

El equilibrio se debe correr a la derecha, el lado del equilibrio en donde existe $CH_3COOC_2H_5$. Esto se logra mediante cualquier combinación de los siguientes pasos: agregando C_2H_5OH, agregando CH_3COOH, retirando H_2O, retirando $CH_3COOC_2H_5$.

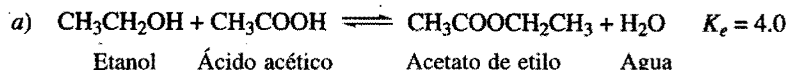
Problema 3.15 Resuma las relaciones entre los signos de ΔH, $T\Delta S$ y ΔG, y la magnitud de K_e, y determine si una reacción avanza hacia la derecha o hacia la izquierda para escribir la ecuación de la reacción. ◀

Véase la tabla 3-1.

Tabla 3-1

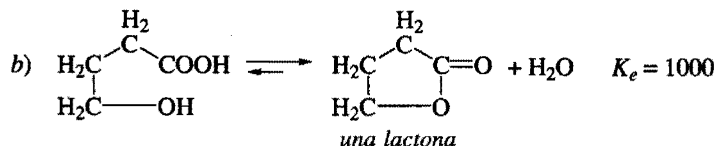
$\Delta H - T\Delta S =$		ΔG	Dirección de la reacción	K_e
−	+	−	Avance → derecha	> 1
+	−	+	Reversa → izquierda	< 1
−	−	Usualmente − si $\Delta H < -60$ kJ/mol	Depende de las condiciones	?
+	+	Usualmente + si $\Delta H > +60$ kJ/mol	Depende de las condiciones	?

Problema 3.16 A 25°C, las siguientes reacciones tienen los valores K_e indicados:

a) 

$CH_3CH_2OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$ $K_e = 4.0$

Etanol, Ácido acético, Acetato de etilo, Agua

b) 

una lactona

Como en estas reacciones los cambios de enlace son similares, ambas reacciones tienen casi el mismo ΔH. Utilice las funciones termodinámicas para explicar la mayor diferencia en la magnitud de K_e. ◀

Un K_e grande significa un ΔG más negativo. Dado que ΔH es casi el mismo para ambas reacciones, un ΔG más negativo significa que ΔS es más positivo para esta reacción. En la reacción *b)* se espera un ΔS más positivo (mayor aleatoriedad) porque una molécula se convierte en dos moléculas, mientras que en la reacción *a)* dos moléculas se cambian en otras dos moléculas. Cuando dos sitios de reacción, como OH y COOH, están en la misma molécula, la reacción es **intramolecular**. Cuando los sitios de reacción están en diferentes moléculas, como en *a)*, la reacción es **intermolecular**. Con frecuencia las reacciones intramoleculares tienen un ΔS más positivo que reacciones intermoleculares similares.

3.8 VELOCIDADES DE LAS REACCIONES

La velocidad de una reacción se refiere a la rapidez con que desaparecen los reactantes o aparecen los productos. Para la reacción general dA+ eB $\rightarrow$ fC + gD, la velocidad está dada por una ecuación de velocidad

$$\text{Velocidad} = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$$

en donde k es la **constante de velocidad** a la temperatura dada, T, y [A] y [B] son concentraciones molares. Los exponentes x y y pueden ser enteros, fraccionarios o cero; su suma define el **orden** de la reacción. Los valores de x y y se encuentran experimentalmente, y *pueden diferir* de los coeficientes de estequiometría d y e.

Las condiciones experimentales, diferentes a las concentraciones, que afectan los índices de reacciones son:

Temperatura. Una regla básica es que el valor de k se duplica por cada aumento de 10° C en la temperatura.

Tamaño de la partícula. Incrementar el área de la superficie de los sólidos por pulverización aumenta la velocidad de la reacción.

Catalizadores e inhibidores. Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción pero que se recupera sin cambiar al final de la misma. Los inhibidores disminuyen la velocidad.

Para un conjunto de condiciones dadas, los factores que determinan la velocidad de una reacción dada son:

1. **Número de colisiones por unidad de tiempo.** Cuanto mayores sean las oportunidades de colisión molecular, mayor es la velocidad de la reacción. La probabilidad de colisión se relaciona con la cantidad de moléculas de cada reactante y es proporcional a las concentraciones molares.
2. **Entalpía de activación (energía de activación, E_{act})** ($\Delta H^{\ddagger}$). La reacción se puede presentar solamente cuando las moléculas que colisionan tienen algún contenido de entalpía, $\Delta H^{\ddagger}$, por encima del promedio. *Cuanto menor sea el valor de $\Delta H^{\ddagger}$, más éxito habrá en las colisiones y más rápida será la reacción.* ($\Delta H^{\ddagger} = E_{act}$ a presión constante).
3. **Entropía de activación** ($\Delta S^{\ddagger}$), también llamada **factor de probabilidad**. No todas las colisiones entre moléculas que poseen el requisito $\Delta H^{\ddagger}$ dan como resultado una reacción. A menudo, las colisiones entre moléculas también deben presentarse *en una cierta orientación*, reflejada por el valor de $\Delta S^{\ddagger}$. *Cuanto más organizada o menos aleatoria sea la orientación requerida de las moléculas en colisión, tanto menor será la entropía de activación y más lenta la reacción.*

Problema 3.17 Prediga el efecto sobre la velocidad de una reacción si un cambio en el solvente ocasiona: *a)* un aumento en $\Delta H^{\ddagger}$ y una disminución en $\Delta S^{\ddagger}$; *b)* una disminución en $\Delta H^{\ddagger}$ y un aumento en $\Delta S^{\ddagger}$; *c)* un aumento en $\Delta H^{\ddagger}$ y en $\Delta S^{\ddagger}$; *d)* una disminución en $\Delta H^{\ddagger}$ y en $\Delta S^{\ddagger}$. ◀

a) Disminución de la velocidad. *b)* Aumento de la velocidad. *c)* El aumento en $\Delta H^{\ddagger}$ tiende a disminuir la velocidad, pero el aumento en $\Delta S^{\ddagger}$ tiende a elevarla. El efecto combinado es impredecible. *d)* Las tendencias aquí son opuestas a las de la parte *c)*; el efecto también es impredecible. En muchos casos, el cambio en $\Delta H^{\ddagger}$ es más importante que el cambio en $\Delta S^{\ddagger}$ para afectar la velocidad de reacción.

3.9 TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN Y DIAGRAMAS DE ENTALPÍA

Cuando los reactantes han colisionado con suficiente entalpía de activación ($\Delta H^{\ddagger}$) y con la orientación apropiada, pasan a través de un **estado de transición** hipotético en el cual algunos enlaces se rompen mientras otros se pueden formar.

La relación del estado de transición con los reactantes (R) y los productos (P) se muestra en el diagrama de entalpía (energía), figura 3-2, para una reacción *exotérmica* de un paso A + B → C+ D.

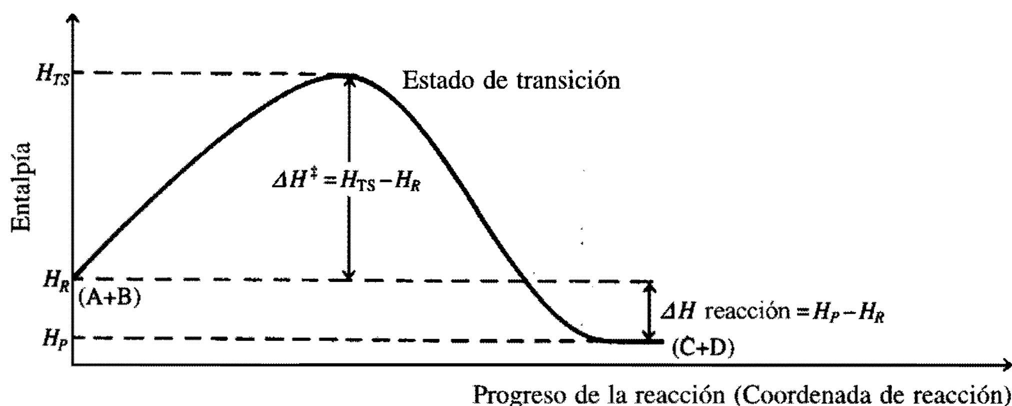


Fig. 3-2

En equilibrio, se ve favorecida la formación de moléculas con entalpía más baja, es decir, C + D. Sin embargo, esto se aplica únicamente si el ΔH de la reacción predomina sobre $T\Delta S$ de la reacción para determinar el estado de equilibrio. La velocidad de reacción en realidad se relaciona con la energía libre de la activación, $\Delta G^{\ddagger}$, en donde $\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$.

En reacciones de múltiples pasos, cada paso tiene su propio estado de transición. El paso con el estado de transición con la más alta entalpía es el más lento y determina la velocidad total de la reacción.

El número de especies que colisionan en un paso se llama **molecularidad** (de ese paso). Si sólo una especie se rompe, la reacción es **unimolecular**. Si dos especies colisionan y reaccionan, la reacción es **bimolecular**. Rara vez tres especies colisionan (**termolecular**) en el mismo instante.

La ecuación de velocidad determina iones y moléculas, y la cantidad de cada uno (tomado de los exponentes) involucrados en el paso lento y en cualquier paso(s) rápido precedente. Los productos intermedios no figuran en las ecuaciones de velocidad, aunque ocasionalmente aparecen productos.

Problema 3.18 Trace un diagrama de entalpía para una reacción endotérmica de un paso. Indique el ΔH de la reacción y el $\Delta H^{\dagger}$. ◀

Véase la figura 3-3.

Problema 3.19 Trace un diagrama de la entalpía de la reacción para una reacción exotérmica de dos pasos en donde *a*) el primer paso es rápido, *b*) el segundo paso es lento. ¿Por qué ocurren estas reacciones? ◀

Tome la figura 3-4, en donde R = reactantes, I = productos intermedios (intermediarios), P = productos, TS_1 = estado de transición del primer paso, TS_2 = estado de transición del segundo paso. Dado que las reacciones son exotérmicas, $H_P < H_R$.

Problema 3.20 En el problema 3.19 *b*), el primer paso no sólo es rápido sino que también es reversible. Explique. ◀

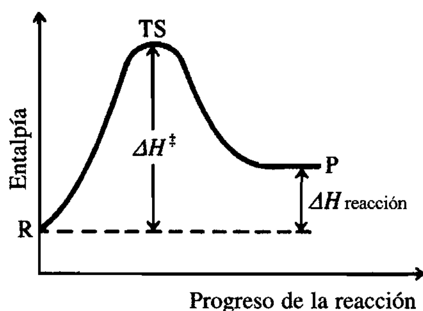
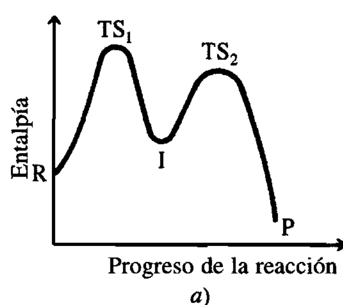


Fig. 3-3



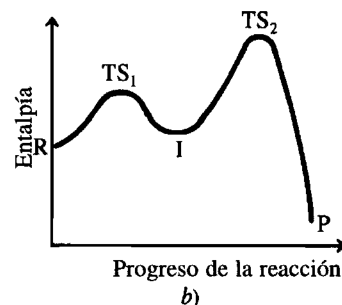


Fig. 3-4

El $\Delta H^{\ddagger}$ para que I se revierta a los reactantes R es menor que para que I forme los productos P. Por tanto, la mayoría de I vuelve a formar los R, de modo que el primer paso es rápido y reversible. Unos pocos I tienen suficiente entalpía para pasar a través de la entalpía más alta TS_2, y formar los productos. El $\Delta H^{\ddagger}$ para que P se revierta a I es altamente improbable, ya que los productos se acumulan, y el segundo paso es en el mejor de los casos insignificativamente reversible.

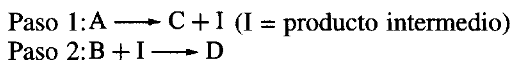
Problema 3.21 Por lo general, los catalizadores aceleran las reacciones reduciendo el $\Delta H^{\ddagger}$. Explique cómo ocurre esto en términos de las entalpías del estado fundamental y del estado de transición (H_R y H_{TS}). ◀

$\Delta H^{\ddagger}$ puede disminuirse *a)* reduciendo H_{TS}, *b)* elevando H_R o *c)* aplicando ambas condiciones.

Problema 3.22 La reacción A + B → C + D tiene *a)* velocidad = k[A][B] o *b)* velocidad = k[A]. Proponga posibles mecanismos consistentes con estas expresiones de velocidad. ◀

a) Las moléculas A y B deben colisionar en un paso bimolecular que controla la velocidad. Como la ecuación química balanceada señala una reacción de una molécula A con una molécula B, la reacción debe ser de un solo paso (concertado).

b) El paso determinante de la velocidad es unimolecular e involucra sólo a una molécula A. No puede haber pasos anteriores rápidos. La molécula B reacciona en el segundo paso, el cual es rápido. Un posible mecanismo de dos pasos es:



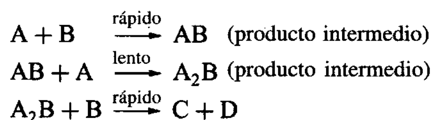
$$\text{Paso 1: A} \longrightarrow \text{C} + \text{I} \quad (\text{I} = \text{producto intermedio})$$
$$\text{Paso 2: B} + \text{I} \longrightarrow \text{D}$$

Sumando los dos pasos se logra la ecuación química balanceada: A + B → C + D.

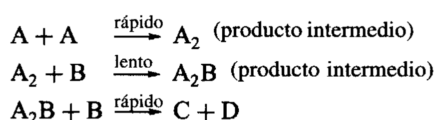
Problema 3.23 Para la reacción 2A + 2B → C + D, velocidad = $k[A]^2[B]$. Indique un mecanismo utilizando solamente pasos unimoleculares o bimoleculares. ◀

Para el paso lento se necesitan una molécula B y dos moléculas A en las especies. Las tres moléculas no colisionan de manera simultánea ya que se están descartando los muy raros pasos termoleculares. Entonces, habrá alguna cantidad de pasos rápidos previos para lograr, por lo menos, un producto intermedio necesario para el paso lento. La segunda molécula B que aparece en la ecuación de la reacción debe consumirse en un paso rápido que sigue al paso lento.

Mecanismo 1 **Mecanismo 2**



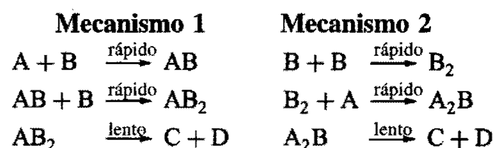
$$\text{A} + \text{B} \xrightarrow{\text{rápido}} \text{AB} \quad (\text{producto intermedio})$$
$$\text{AB} + \text{A} \xrightarrow{\text{lento}} \text{A}_2\text{B} \quad (\text{producto intermedio})$$
$$\text{A}_2\text{B} + \text{B} \xrightarrow{\text{rápido}} \text{C} + \text{D}$$



$$\text{A} + \text{A} \xrightarrow{\text{rápido}} \text{A}_2 \quad (\text{producto intermedio})$$
$$\text{A}_2 + \text{B} \xrightarrow{\text{lento}} \text{A}_2\text{B} \quad (\text{producto intermedio})$$
$$\text{A}_2\text{B} + \text{B} \xrightarrow{\text{rápido}} \text{C} + \text{D}$$

Problema 3.24 Para la reacción A + 2B → C + D, velocidad = $k[A][B]^2$. Defina un mecanismo en donde el paso que determina la velocidad sea unimolecular. ◀

El paso lento necesita un producto intermedio formado por una molécula A y dos moléculas B. Como la expresión de velocidad implica las mismas clases y números de moléculas que en la ecuación química, no hay pasos rápidos después del paso lento.



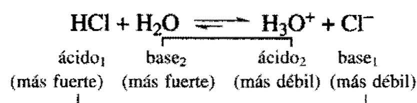
Observe que, a menudo, la expresión de velocidad es insuficiente para permitir sugerir un mecanismo inequívoco. Con frecuencia se requiere más información experimental.

3.10 ÁCIDOS Y BASES DE BRÖNSTED

En la definición de Brönsted, un *ácido dona un protón* y *una base acepta un protón.* La fuerza de ácidos y bases se mide por la capacidad para perder o ganar protones, respectivamente. En estas reacciones, los ácidos se convierten en sus **bases conjugadas** y las bases en sus **ácidos conjugados**. Las reacciones ácido-base van en dirección de *formar el ácido más débil y la base más débil.*

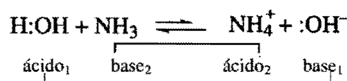
Problema 3.25 Demuestre los ácidos conjugados y las bases conjugadas en la reacción de H_20 con los gases *a)* HCl, *b)* :NH_3. ◀

a) El H_2O se comporta como una base de Brönsted, acepta un protón del HCl, el ácido de Brönsted. Se convierten al ácido conjugado de H_30^+ y la base conjugada Cl^-, respectivamente.



Los pares ácido-base conjugados tienen el mismo subíndice y están dentro del mismo paréntesis. Esta reacción casi siempre se completa porque el HCl es un buen donante de protones y, por tanto, es un ácido fuerte.

b) El H_20 es **anfotérico** y también puede actuar como un ácido al donar un protón al :NH_3. El H_2O se convierte a su base conjugada, OH^- y el :NH_3 a su ácido conjugado, NH_4^+.



El :NH_3 es un pobre aceptor de protones (una base débil), las flechas se utilizan para demostrar que el equilibrio se encuentra principalmente a la izquierda.

Para ser calificado como ácido, la especie debe ser más ácida que el agua y ser capaz de donar un protón al agua. Algunos compuestos, como los alcoholes, no son ácidos hacia el agua pero tienen un H que es bastante ácido para reaccionar con bases muy fuertes o con Na.

Problema 3.26 Escriba una ecuación para la reacción de etanol con *a)* NH_2^-, una base muy fuerte. *b)* Na. ◀

a) $CH_3CH_2\ddot{O}H + :\ddot{N}H_2^- \longrightarrow CH_3CH_2\ddot{O}:^- + :NH_3$

b) $2CH_3CH_2\ddot{O}H + 2Na \longrightarrow 2CH_3CH_2\ddot{O}:^- + 2Na^+ + H_2$

Las fuerzas cuantitativas relativas de ácidos y bases se dan por la ionización de sus constantes, K_a y K_b o por sus valores pK_a y pK_b, definidos como:

$$pK_a = -\log K_a \qquad pK_b = -\log K_b$$

Cuanto más fuerte es un ácido o una base, tanto mayor es su constante de ionización y menor su valor pK. La fuerza de las bases se puede evaluar a partir de sus ácidos conjugados; la fuerza de los ácidos se puede evaluar a partir de sus bases conjugadas. Los *ácidos más fuertes* tienen las *bases conjugadas más débiles* y las *bases más fuertes* tienen *los ácidos conjugados más débiles*. Esto se obtiene a partir de las relaciones

$$K_w = (K_a)(K_b) = 10^{-14} \qquad pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

en donde K_w, el producto iónico del agua = $[H_3O^+][OH^-]$.

3.11 BASICIDAD (ACIDEZ) Y ESTRUCTURA

El carácter básico en una especie depende de la reactividad del átomo con el par de electrones no compartidos, este átomo es el **sitio básico** para aceptar el H^+. Cuanto más extendida (dispersa, deslocalizada) sea la densidad del electrón en el sitio básico, tanto menos básica es la especie.

La acidez de una especie se puede determinar a partir de la basicidad de su base conjugada.

REGLAS DE DESLOCALIZACIÓN

1) Para bases de ácidos binarios (H_nX) de elementos del mismo Grupo, cuanto mayor sea el sitio básico X, tanto más extendida es la carga. Bases comparadas deben tener la misma carga.

2) Para bases con carga similar de ácidos binarios en el mismo periodo, cuantos más pares de electrones no compartidos tenga el sitio básico, tanto más deslocalizada está la carga.

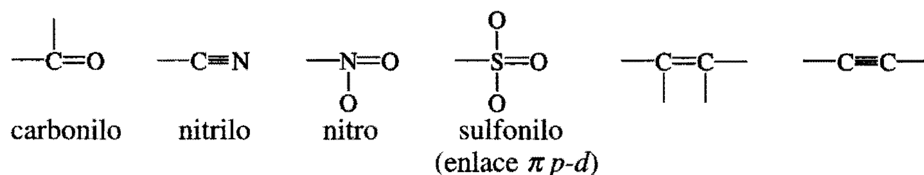
3) Cuanto más carácter *s* tenga el orbital con el par de electrones no compartidos, tanto más deslocalizada es la carga electrónica.

4) El enlace extendido π *p-p* entre el sitio básico y un sistema π adyacente (resonancia) deslocaliza la carga electrónica.

5) Los enlaces extendidos π *p-d* con átomos adyacentes que pueden adquirir más de un octeto de electrones deslocaliza la carga electrónica.

6) La deslocalización puede ocurrir vía el **efecto inductivo**, en donde un átomo electronegativo transmite su efecto de retiro de electrones a través de una cadena de enlaces σ. Los grupos electropositivos son donantes de electrones y localizan más densidad electrónica en el sitio básico.

En relación con 4) y 5), algunos sistemas π comunes que participan en enlaces extendidos π son



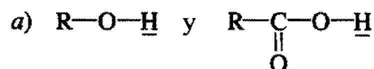
Problema 3.27 Compare el carácter de base de los siguientes pares *a*) RS^- y RO^-; *b*) $:NH_3$ (N utiliza orbitales híbridos sp^3) y $:PH_3$ (P usa orbitales atómicos *p* para sus tres enlaces); *c*) NH_2^- y OH^-. ◀

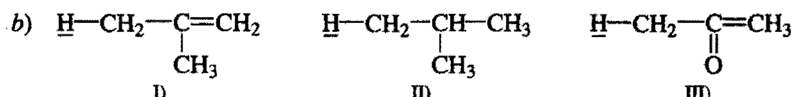
a) El S y el O pertenecen al mismo grupo de la Tabla Periódica, pero el S es mayor y su carga es más deslocalizada. Por consiguiente, RS^- es una base más débil que RO^- y RSH es un ácido más fuerte que ROH.

b) Como los pares de electrones de enlace de $:PH_3$ están en orbitales atómicos *p*, el par de electrones no compartidos está en un orbital atómico *s*. En $:NH_3$ el par no compartido está en un orbital híbrido sp^3. En consecuencia, el orbital de P con los electrones no compartidos tiene más carácter *s*, y PH_3 es la base más débil. En agua, PH_3 no tiene propiedad básica.

c) El $:OH^-$ tiene más pares de electrones no compartidos que $:NH_2^-$, su carga es más deslocalizada y es la base más débil.

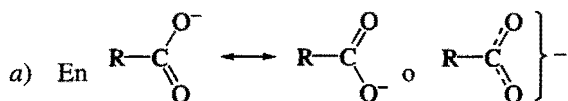
Problema 3.28 Compare y explique la acidez del H subrayado en:





◄

En cada caso, compare la estabilidad de las bases conjugadas.

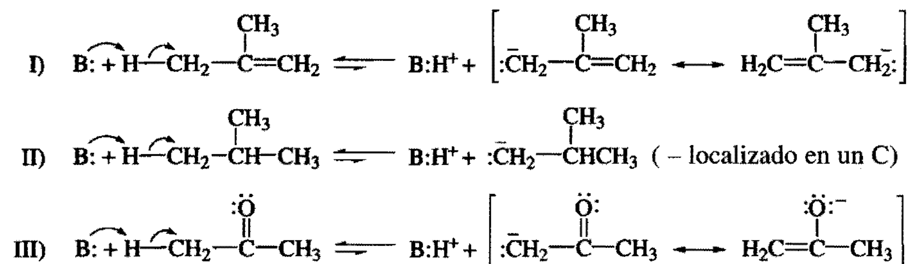


el C y el O participan en enlace π extendido, de manera que el – está distribuido en cada O. En RO^- el – está deslocalizado en el O. Así, $RCOO^-$ es una base más débil que RO^- y el RCOOH es un ácido más fuerte que ROH.

b) La estabilidad de los carbaniones y la acidez relativa de estos compuestos es



I) y III) tienen un doble enlace que no está presente en II), que permite la deslocalización mediante enlace π extendido. La deslocalización es más efectiva en III) porque la carga está deslocalizada en el O electronegativo.



Problema 3.29 Explique el orden decreciente de basicidad de las siguientes aminas: $CH_3NH_2 > NH_3 > NF_3$. ◄

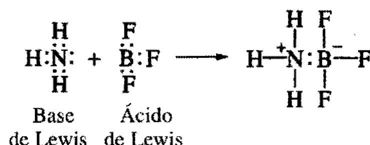
Los F son muy electronegativos y, por sus efectos inductivos, deslocalizan la densidad electrónica del átomo de N. El N en NF_3 tiene menos densidad electrónica que el N en NH_3; NF_3 es una base más débil que NH_3. De otro lado, el grupo CH_3 es donante de electrones y localiza más densidad electrónica en el N de CH_3NH_2, convirtiendo a CH_3NH_2 en una base más fuerte que NH_3.

Problema 3.30 Explique el orden decreciente de acidez: $HC{\equiv}CH > H_2C{=}CH_2 > CH_3CH_3$. ◄

Se aplica la regla del número de orbitales híbridos al sitio básico C de las bases conjugadas. Para $HC{\equiv}C:^-$, el número de orbitales híbridos es 2 y el C utiliza orbitales híbridos *sp*. Para $H_2C{=}\ddot{C}H^-$, el número de orbitales híbridos es 3 y el C utiliza orbitales híbridos sp^2. Para $CH_3\ddot{C}H_2^-$, el número de orbitales híbridos es 4 y el C utiliza orbitales híbridos sp^3. A medida que el carácter *s* disminuye, aumenta la basicidad y disminuye la acidez.

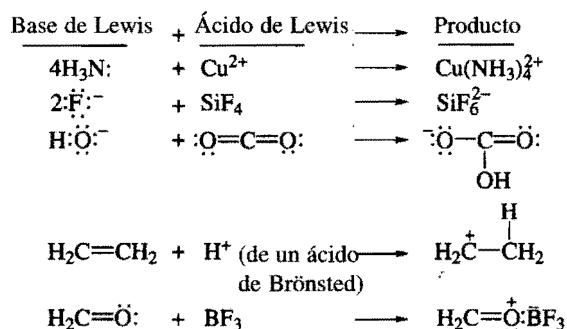
3.12 ÁCIDOS Y BASES DE LEWIS

Un **ácido de Lewis (electrófilo)** comparte un par de electrones suministrado por una **base de Lewis (nucleófilo)** para formar un enlace covalente (coordinado). El concepto de Lewis es especialmente útil para explicar la acidez de un ácido aprótico (sin protón disponible), como el BF_3.



Los tres tipos de nucleófilos se encuentran en la sección 3.4.

Problema 3.31 Dadas las siguientes reacciones ácido-base de Lewis:



a) Agrupe las bases como sigue: 1) aniones, 2) moléculas con un par de electrones no compartido, 3) el extremo negativo de un dipolo de enlace π, y 4) electrones π disponibles.

b) Agrupe los ácidos como sigue: 1) cationes, 2) especies con átomos deficientes en electrones, 3) especie con un átomo capaz de expandirse a un octeto y 4) terminal positivo de un dipolo de enlace π. ◀

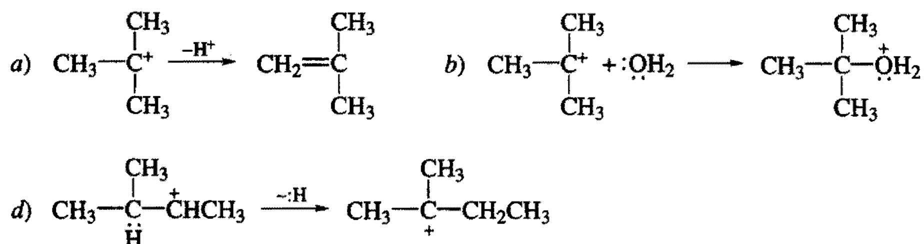
a) 1) OH^-, F^- 2) $:NH_3$, $H_2C{=}\ddot{O}$ 3) $H_2\overset{\delta+}{C}{=}\overset{\delta-}{O}:$ 4) $H_2C{=}CH_2$

b) 1) Cu^{2+}, H^+ 2) BF_3 3) SiF_4 4) $:\overset{\delta-}{O}{=}\overset{\delta+}{C}{=}\overset{\delta-}{O}:$

Problemas complementarios

Problema 3.32 ¿Cuáles de las siguientes reacciones tienen lugar con carbocationes? Dé ejemplos en donde puedan ocurrir reacciones. *a)* actúa como un ácido; *b)* reacciona como un electrófilo; *c)* reacciona como un nucleófilo; *d)* se realiza un reordenamiento. ◀

Los carbocationes pueden encontrarse en *a)*, *b)* y *d)*



Problema 3.33 Haga tres representaciones tridimensionales para los orbitales utilizados por los C en *a*) $H_2C{=}CH^+$ y *b*) $H_2C{=}\ddot{C}H^-$. ◀

En ambos casos, *a*) y *b*), el C del grupo CH_2 utiliza orbitales híbridos sp^2 para formar enlaces σ con dos H y el otro C. En *a*) el C cargado usa dos orbitales híbridos *sp* para formar dos enlaces σ, uno con el H y uno con el otro C. Un orbital atómico *p* forma un enlace π con el otro C, y el segundo orbital atómico *p* sin hibridación no tiene electrones, *véase* la figura 3-5 *a*). En *b*) el C cargado utiliza tres orbitales híbridos sp^2: dos para formar enlaces σ con el H y el otro C, y el tercero tiene el par de electrones no compartidos, *véase* la figura 3-5 *b*).

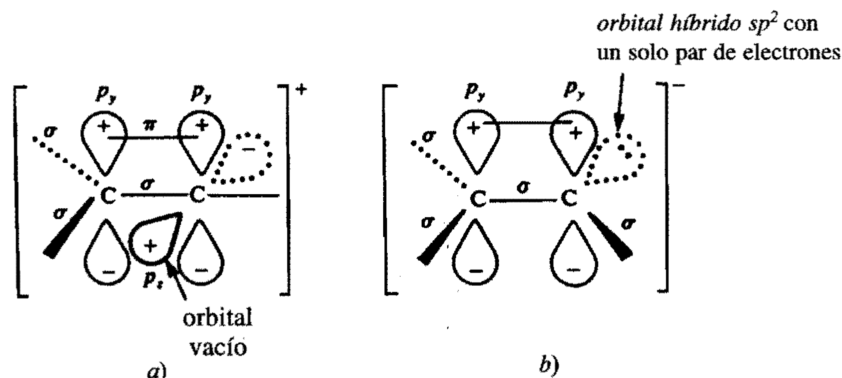


Fig. 3-5

Problema 3.34 Escriba la fórmula para el intermediario de carbono señalado con el signo ? e identifique a qué tipo corresponde.

a) $H_3C{-}\ddot{N}{=}\ddot{N}{-}CH_3 \longrightarrow ? + :N{\equiv}N:$
b) $(CH_3)_2Hg \longrightarrow ? + \cdot Hg \cdot$
c) $H_2\bar{C}{-}\overset{+}{N}{\equiv}N: \longrightarrow ? + N_2$
d) $(CH_3)_3C\ddot{O}H + H^+ \longrightarrow ? + H_2\ddot{O}:$
e) $H{-}C{\equiv}C{-}H + Na\cdot \longrightarrow ? + Na^+ + \frac{1}{2}H_2$
f) $H_2C{=}CH_2 + D{-}Br \longrightarrow ? + Br^-$
g) $H_2CI_2 + Zn: \longrightarrow ? + Zn^{2+} + 2I^-$
h) $(CH_3)_3C{-}Cl + AlCl_3 \longrightarrow ? + AlCl_4^-$ ◀

a) y *b*) H_3C, un radical; *c*) y *g*) H_2C, un carbeno; *d*) y *h*) $(CH_3)_3C^+$, un carbocatión; *e*) $H{-}C{\equiv}C:^-$ un carbanión; *f*) $H_2C{-}CH_2{-}D$, un carbocatión.

Problema 3.35 Clasifique las siguientes reacciones por tipo.

a) $H_2C(OH){-}CH_2{-}Br + OH^- \longrightarrow H_2C{-}CH_2$ (unidos por O, epóxido) $+ H_2O + Br^-$

b) $(CH_3)_2CHOH \xrightarrow{\text{Cu,calor}} (CH_3)_2C{=}O + H_2$

c) $H_2C{-}CH_2$ (ciclo con CH_2) $\xrightarrow{\text{calor}} H_2C{=}CHCH_3$

d) $H_3C{-}CH_2Br + :H^- \longrightarrow H_3C{-}CH_3 + :Br^-$

e) $H_2C{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{\text{Pt}} H_3C{-}CH_3$

f) $C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O$

g) $HCOOH \xrightarrow{\text{calor}} H_2O + CO$

h) $CH_2{=}C{=}O + H_2O \longrightarrow CH_3COOH$

i) $H_2C{=}O + 2Ag(NH_3)_2^+ + 3OH^- \longrightarrow HCOO^- + 2Ag + 4NH_3 + 2H_2O$

j) $H_2C{=}O + HCN \longrightarrow H_2C(OH)CN$ ◀

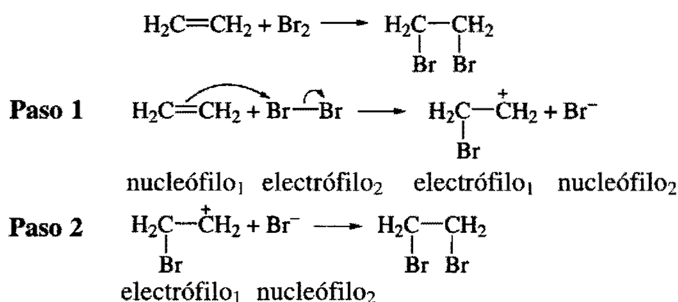
a) Eliminación y un desplazamiento intramolecular; se forma un enlace C—O en lugar de un enlace C—Br. *b*) Eliminación y redox; el alcohol se oxida para convertirse en una cetona. *c*) Reordenamiento. *d*) Desplazamiento y redox; H_3CCH_2Br se reduce. *e*) Adición y redox; $H_2C{=}CH_2$ se reduce. *f*) Sustitución. *g*) Eliminación. *h*) Adición. *i*) Redox. *j*) Adición.

Problema 3.36 ¿Cuáles de las siguientes especies se comportan como 1) un nucleófilo, 2) un electrófilo, 3) ambos o 4) ninguno?

a) $:\ddot{\underset{..}{Cl}}:^-$	*d*) $AlBr_3$	*g*) Br^+	*j*) NO_2^+	*m*) $CH_2{=}CHCH_2^+$
b) $H_2\ddot{O}:$	*e*) $CH_3\ddot{\underset{..}{O}}H$	*h*) Fe^{3+}	*k*) $H_2C{=}\ddot{\underset{..}{O}}$	*n*) CH_4
c) H^+	*f*) $BeCl_2$	*i*) $SnCl_4$	*l*) $CH_3C{\equiv}\ddot{N}$	*o*) $H_2C{=}CHCH_3$ ◀

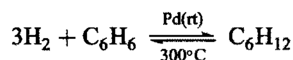
1): *a*), *b*), *e*), *o*). 2): *c*), *d*), *f*), *g*), *h*), *i*), *j*), *m*). 3): *k*) y *l*) (porque el carbono es electrofílico; oxígeno y nitrógeno son nucleofílicos; 4) *n*).

Problema 3.37 Plantee el siguiente proceso como una reacción de dos pasos e identifique nucleófilos y electrófilos.



◀

Problema 3.38 La adición de 3 moles de H_2 a una mol de benceno, C_6H_6,



$$3H_2 + C_6H_6 \underset{300°C}{\overset{Pd(rt)}{\rightleftharpoons}} C_6H_{12}$$

se presenta a temperatura ambiente; la reacción de eliminación inversa ocurre a 300° C. Para la reacción de adición, ΔH y ΔS son negativos. Explique en términos de las funciones termodinámicas: *a*) por qué ΔS es negativo y *b*) por qué la adición no se efectúa a temperatura ambiente sin un catalizador. ◀

a) Un ΔH negativo tiende a convertir a ΔG en negativo, pero un ΔS negativo tiende a convertir a ΔG en positivo. A temperatura ambiente, ΔH excede $T\Delta S$ y, por consiguiente, ΔG es negativo. A la temperatura más alta (300° C), $T\Delta S$ excede ΔH y entonces ΔG es positivo. ΔS es negativo porque cuatro moléculas se convierten en una molécula, reduciendo de ese modo la aleatoriedad del sistema.

b) La adición tiene un $\Delta H^\ddagger$ muy alto, y la velocidad sin el catalizador es extremadamente lenta.

Problema 3.39 La reacción $CH_4 + I_2 \rightarrow CH_3I + HI$ no se presenta como está escrito porque el equilibrio se desplaza a la izquierda. Explíquelo en términos de las energías de disociación de enlace, las cuales son 427, 151, 222 y 297 kJ/mol para C—H, I—I, C—I y H—I, respectivamente. ◀

Las energías endotérmicas que rompen los enlaces son +427(C—H) y +151(I—I), para un total de +578kJ/mol. Las energías exotérmicas de formación de enlace son −222(C—I) y −297(H—I), para un total de −519 kJ/mol. El ΔH neto es

$$+578 - 519 = +59 \text{ kJ/mol}$$

y la reacción es endotérmica. Los reactantes y los productos tienen estructuras similares, de modo que el término ΔS es insignificante. La reacción no ocurre porque ΔH y ΔG son positivos.

Problema 3.40 ¿Cuál de los isómeros alcohol etílico, H_3CCH_2OH o éter dimetílico, H_2COCH_3, tiene la entalpía más baja? Las energías de disociación de enlace son 356, 414, 360 y 464 kJ/mol para C—C, C—H, C—O y O—H, respectivamente. ◀

C_2H_5OH tiene un enlace C—C (356 kJ/mol), cinco enlaces C—H (5×414kJ/mol), un enlace C—O (360 kJ/mol) y un enlace O—H (464 kJ/mol), dando un total de energía de 3250 kJ/mol. CH_3OCH_3 tiene seis enlaces C—H (6×414 kJ/mol) y dos enlaces C—O (2×360 kJ/mol), y la energía total del enlace es de 3204 kJ/mol. El C_2H_5OH tiene el total más alto de energía de enlace y, por tanto, la entalpía de formación más baja. Se necesita más energía para descomponer C_2H_5OH en sus elementos.

Problema 3.41 Considere la siguiente secuencia de pasos:



$$1)\ A \longrightarrow B \qquad 2)\ B + C \xrightarrow{\text{lento}} D + E \qquad 3)\ E + A \longrightarrow 2F$$

a) ¿Cuál especie se puede describir como i) reactante, ii) producto y iii) producto intermedio? *b*) Escriba la ecuación química neta. *c*) Indique la molecularidad de cada paso. *d*) Si el segundo paso es el que determina la velocidad, escriba la expresión de velocidad. *e*) Trace un posible diagrama de la entalpía de reacción. ◀

a) i) A, C; ii) D, F; iii) B, E.
b) $2A + C \longrightarrow D + 2F$ (sumar pasos 1, 2 y 3)
c) 1) unimolecular, 2) bimolecular, 3) bimolecular.
d) Velocidad = k[C][A], dado que A se necesita para obtener el producto intermedio, B.
e) *Véase* la figura 3-6

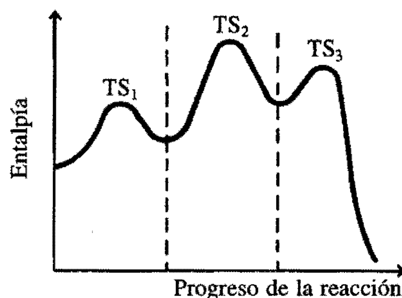


Fig. 3-6

Problema 3.42 Un paso menor en el problema 3.41 es $2E \rightarrow G$. ¿Qué es G? ◀

Un producto secundario.

Problema 3.43 La expresión de velocidad para la reacción



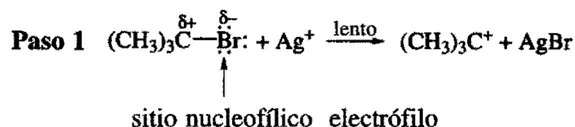
$$(CH_3)_3C\text{—}Br + CH_3COO^- + Ag^+ \longrightarrow CH_3COOC(CH_3)_3 + AgBr$$

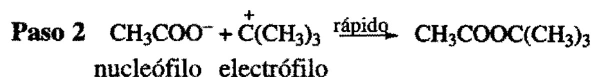
es

$$\text{Velocidad} = k[(CH_3)_3C\text{—}Br][Ag^+]$$

Sugiera un posible mecanismo de dos pasos que muestre los electrófilos y los nucleófilos que reaccionan. ◀

El paso que determina la velocidad involucra solamente $(CH_3)_3C—Br$ y Ag^+. El ión acetato CH_3COO^- tiene que participar en un paso rápido siguiente.





Problema 3.44 Determine el ácido conjugado de *a*) CH_3NH_2, *b*) CH_3O^-, *c*) CH_3OH, *d*) $:H^-$, *e*) $:CH_3^-$, *f*) $H_2C{=}CH_2$. ◀

a) $CH_3NH_3^+$, *b*) CH_3OH, *c*) $CH_3OH_2^+$, *d*) H_2, *e*) CH_4, *f*) $H_3CCH_2^+$.

Problema 3.45 ¿Cuáles son las bases conjugadas, si las hay, para las sustancias del problema 3.44? ◀

a) $CH_3\ddot{N}H^-$, *b*) $:CH_2O^{2-}$, *c*) CH_3O^-, *d*) ninguna, *e*) $H_2\ddot{C}:^{2-}$, *f*) $H_2C{=}\ddot{C}H^-$. Las bases en *b*) y *e*) son en extremo difíciles de formar; desde un punto de vista *práctico* CH_3O^- y $H_3C:^-$ no tienen bases conjugadas.

Problema 3.46 ¿Alguna de las siguientes sustancias es anfotérica? *a*) H_2O, *b*) NH_3, *c*) NH_4^+ , d) Cl^-, *e*) HCO_3^-, *f*) HF. ◀

a) Sí, da H_3O y OH^-. *b*) Sí, da NH_4^+ y H_2N^-. *c*) No, no puede aceptar H^+. *d*) No, no puede donar H^+. *e*) Sí, da $H_2CO_3(CO_2 + H_2O)$ y CO_3^{2-}. *f*) Sí, da H_2F^+ y F^-.

Problema 3.47 Explique el hecho de que el ácido acético, CH_3COOH, es un ácido más fuerte en agua que en metanol CH_3OH. ◀

El equilibrio


$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

se encuentra más a la derecha


$$CH_3COOH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3COO^- + CH_3OH_2^+$$

Esta diferencia podría resultar si CH_3OH fuera una base más débil que el H_2O. Sin embargo, éste podría no ser el caso. La diferencia significativa surge de la solvatación de los iones. El agua solvata los iones mejor que el metanol; por tanto, el equilibrio se desplaza más hacia la derecha para formar iones que son solvatados por el agua.

Problema 3.48 Considere la figura 3-7, el diagrama de entalpía para la reacción A → B. *a*) ¿Qué representan los estados 1, 2, y 3? *b*) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica? *c*) ¿Cuál es el paso que determina la velocidad, A → 2 ó 2 → B? *d*) ¿Se puede aislar de la mezcla la sustancia 2? *e*) ¿Qué representa la entalpía de activación de la reacción total A → B? *f*) ¿Es reversible el paso A → 2? ◀

a) 1 y 3 son estados de transición; 2 es un intermedio.
b) Dado que el producto total, B, tiene una energía más baja que el reactante A, la reacción es exotérmica.
c) El paso que determina la velocidad es aquel en donde la entalpía de activación es más alta, 2 → *B*.
d) Sí. La entalpía de activación necesaria para que 2 llegue al estado de transición 3 puede ser tan alta que 2 sea bastante estable como para quedar aislado.
e) El $\Delta H^{\ddagger}$ está representado por la diferencia de entalpía entre A, el reactante y el estado de transición más alto, 3.

f) El $\Delta H^\ddagger$ para $2 \rightarrow A$ es menor que el $\Delta H^\ddagger$ para $2 \rightarrow B$; por consiguiente, 2 regresa a A con más facilidad que cuando va hacia B. El paso $A \rightarrow 2$ es rápido y reversible.

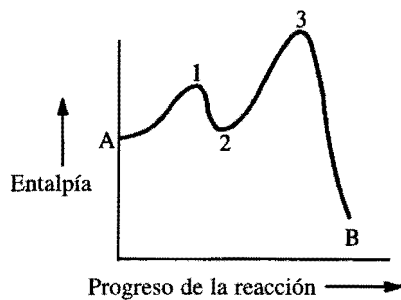


Fig. 3-7

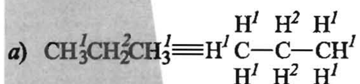
CAPÍTULO 4

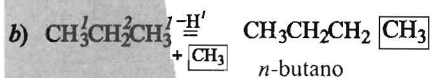
Alcanos

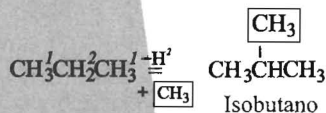
4.1 DEFINICIÓN

Los alcanos son hidrocarburos de cadena abierta (acíclicos) que constituyen la serie homóloga con la fórmula general C_nH_{2n+2}, en donde n es un entero. Únicamente tienen enlaces simples y, por consiguiente, se dice que son **saturados**.

Problema 4.1 *a*) Utilice los superíndices *1, 2, 3,* etc., para indicar las diferentes clases de átomos de H equivalentes en el propano $CH_3CH_2CH_3$. *b*) Reemplace un H de cada clase por un grupo CH_3. *c*) ¿Cuántos isómeros de butano, C_4H_{10}, existen? ◀

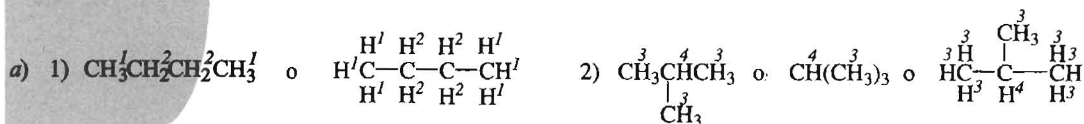


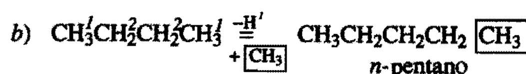


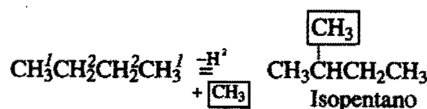


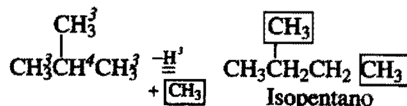
c) Dos: *n*-butano e isobutano

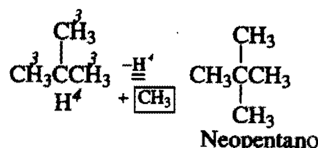
Problema 4.2 *a*) Utilice los superíndices *1, 2, 3, 4, etc.*, para indicar las diferentes clases de H equivalentes en 1) *n*-butano y 2) isobutano. *b*) Reemplace en los dos butanos un H de cada clase por un CH_3. *c*) Indique el número de isómeros del pentano, C_5H_{12}. ◀











c) Tres: *n*-pentano, isopentano y neopentano.

Los C con enlace sigma pueden rotar alrededor del enlace C—C y por eso, una cadena de C con enlaces simples se puede ordenar en cualquier forma de zig-zag **(conformación)**. En la figura 4.1 se muestran dos de estos arreglos, para cuatro C consecutivos. *Dado que estas conformaciones no se pueden aislar, no son isómeros.*

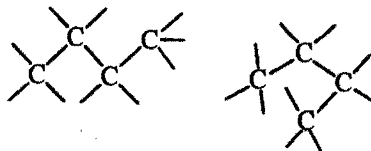
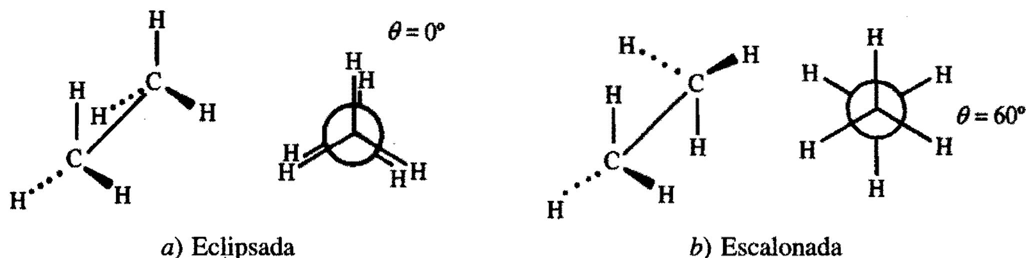


Fig. 4-1

Las dos conformaciones extremas del etano se conocen como **eclipsadas** [figura 4-2 *a*)] y **escalonadas** [figura 4-2 *b*)], se muestran en las proyecciones "de cuña" y de Newman. En la proyección de Newman, se observa a lo largo del enlace C—C , de modo que el C posterior queda oculto por el C del frente. El círculo ayuda a distinguir los enlaces en el C del frente (que tocan el centro del círculo) de aquellos que se encuentran en el C posterior (trazado con respecto a la circunferencia del círculo). En la conformación eclipsada, los enlaces del C posterior están, por visibilidad, ligeramente resaltados desde una perspectiva verdaderamente eclipsada. El ángulo entre un enlace C—H dado en el C del frente, y el enlace C—H más cercano en el C posterior se llama **ángulo diedro (torsional)** (θ). Los valores θ para los pares más cercanos de enlaces C—H en las conformaciones eclipsada y escalonada son 0° y 60°, respectivamente. Todas las conformaciones intermedias se llaman **sesgadas**; sus valores θ se encuentran entre 0° y 60° (*véase* la figura 4-2).



a) Eclipsada *b*) Escalonada

Fig. 4-2

En la figura 4-3 se trazan las energías de las conformaciones cuando un CH_3 de etano rota 360°.

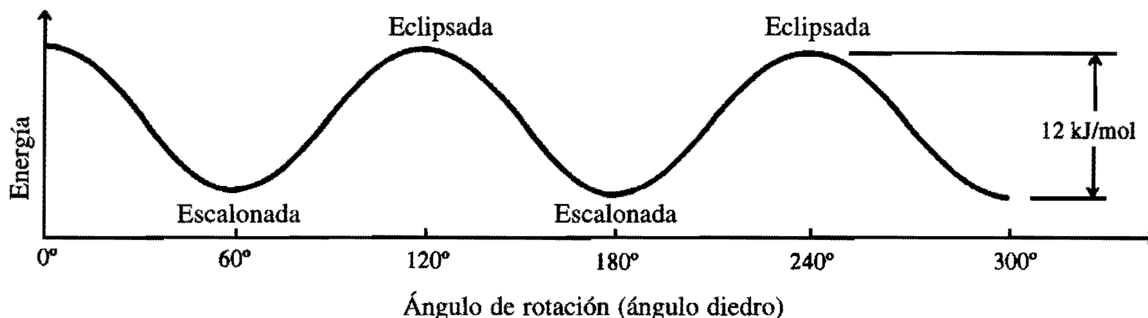


Fig. 4-3

Problema 4.3 *a)* ¿Son las conformaciones eclipsada y escalonada las únicas posibles para el etano? *b)* Indique la conformación preferencial de las moléculas de etano a temperatura ambiente. *c*) ¿Qué cambios de conformación ocurren cuando la temperatura aumenta? *d)* ¿Es la rotación alrededor del enlace σ C—C, como en el etano, realmente "libre"? ◀

a) No. Hay un número infinito con energías entre las conformaciones escalonadas y eclipsadas. Por simplicidad, interesan solamente las conformaciones con energías mínimas y máximas.
b) La forma escalonada tiene la energía mínima y por eso es la conformación preferida.
c) La concentración de conformaciones eclipsadas aumenta.
d) Hay una barrera de energía de 12 kJ/mol (entalpía de activación) para que una conformación escalonada pase a través de la conformación eclipsada para dar otra conformación escalonada. Por consiguiente, la rotación alrededor del enlace sigma C—C en el etano, de algún modo es restringida y no "libre".

Problema 4.4 ¿Cuántos compuestos distintos representan las siguientes fórmulas estructurales?

```
a) CH3—CH—CH2—CH—CH2—CH3        b) CH2—CH—CH2—CH—CH3
       |        |                   |   |        |
       CH3      CH3                 CH3 CH3      CH3

       CH3                                CH3
       |                                  |
c) CH3—CH—CH2—CH—CH2—CH3        d) CH3—CH—CH—CH2—CH2
                |                       |            |
                CH3                     CH3          CH3

        CH3                            CH3
        |                              |
e)  CH3—CH—CH2                  f) CH3—CH    H
            |                          |     |
 CH3—CH2—C—CH3                        CH2—C—CH3
            |                                |
            H                                CH2
                                             |
                                             CH3
```
◀

Dos. *a)*, *b)*, *c)*, *e)* y *f)* son conformaciones del mismo compuesto. Esto se vuelve obvio cuando la cadena de carbonos más larga, en este caso con seis, se escribe de una manera lineal. *d)* representa un compuesto diferente.

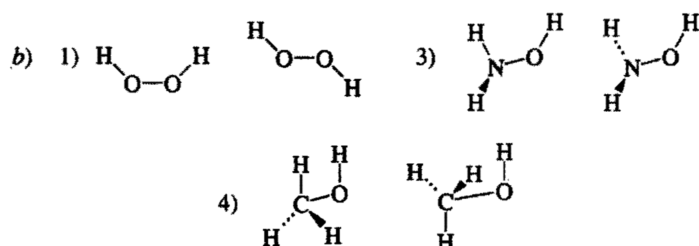
Problema 4.5 *a)* ¿Cuáles de los siguientes compuestos pueden existir en diferentes conformaciones? 1) Peróxido de hidrógeno, HOOH; 2) Amoniaco, NH_3; 3) Hidroxilamina, H_2NOH; 4) Alcohol metílico, H_3COH. *b)* Escriba dos fórmulas estructurales para cada compuesto en *a)* que posea transformaciones. ◀

a) Un compuesto debe tener una secuencia de por lo menos tres enlaces sencillos consecutivos, sin enlaces π, para existir en diferentes conformaciones. 1), 3) y 4) tienen una secuencia de esta clase. En 2)



los tres enlaces sencillos no son consecutivos.

b) 1) 3) 4)



La primera estructura trazada en cada caso es la conformación eclipsada; la segunda es la escalonada.

Problema 4.6 Explique el hecho de que la entropía calculada para el etano es mucho mayor que el valor determinado experimentalmente. ◀

El valor calculado de manera incorrecta supone una rotación libre irrestricta, de modo que todas las conformaciones son igualmente probables. Como la mayoría de las moléculas de etano tienen la conformación escalonada, la aleatoriedad estructural es menor que la calculada y la entropía real observada es menor. Esta discrepancia condujo al concepto de conformaciones con energías diferentes.

En la figura 4-4 se muestran conformaciones extremas del *n*-butano. Las dos conformaciones eclipsadas, I y II, son menos estables. La estructura totalmente eclipsada I, que tiene los CH_3 eclipsados, tiene una energía más alta que II, en donde CH_3 eclipsa al H. Como las otras tres conformaciones son escalonadas, están con energía mínima y son las **conformaciones** estables del butano. La conformación *anti*, que tiene el CH_3 más alejado, tiene la energía más baja, es la más estable y constituye la forma más numerosa de moléculas de butano. En las dos conformaciones con energía más alta, escalonadas y de izquierda, los CH_3 están más cerca que en la forma *anti* más estable.

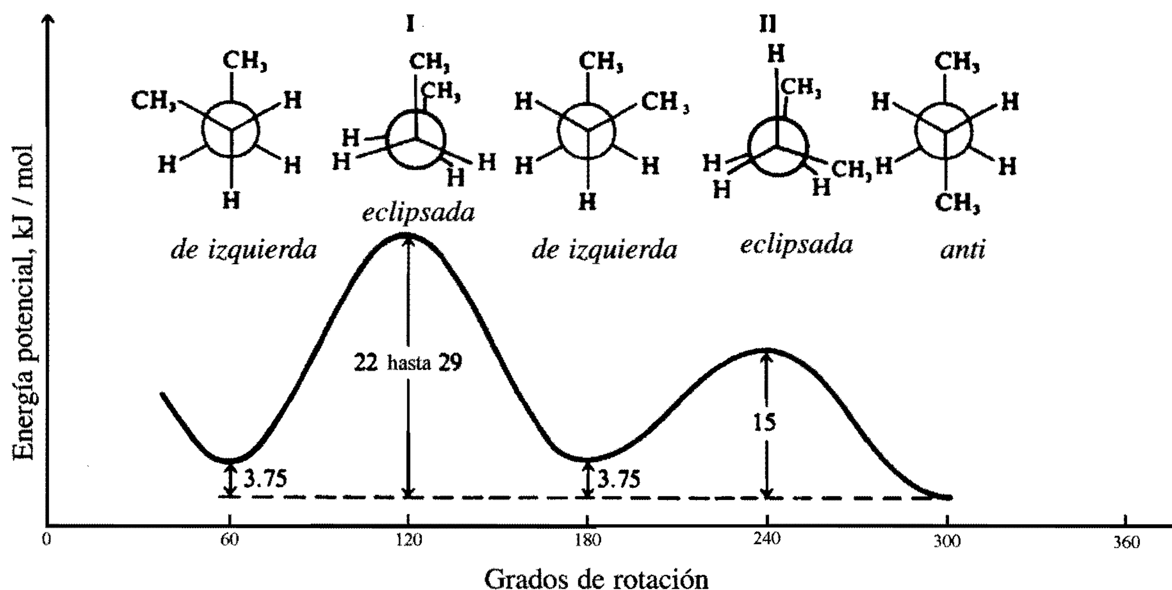


Fig. 4-4

Problema 4.7 Señale dos factores que se tengan en cuenta para la resistencia a la rotación a través de la conformación eclipsada de alta energía. ◀

La **fuerza torsional** o **de torsión** surge de la repulsión entre los pares de electrones de enlace, que es mayor en la forma eclipsada debido a que los electrones están más cerca. La **fuerza estérica** surge de la proximidad y

voluminosidad de los átomos o grupos de átomos enlazados. Esta deformación es mayor en la forma eclipsada debido a que los grupos están más cerca. Cuanto más grande es el átomo o el grupo, tanto mayor es la fuerza estérica.

Problema 4.8 ¿Cómo depende la población relativa de una conformación eclipsada y de una escalonada de la diferencia de energía entre ellas? ◀

Cuanto mayor es la diferencia de energía, tanto más la población de la conformación escalonada excede la de la eclipsada.

Problema 4.9 Trace una gráfica de la energía potencial graficada contra el ángulo de rotación de las conformaciones de *a*) 2,3-dimetilbutano, *b*) 2-metilbutano. Señale los factores responsables de las diferencias de energía. ◀

Comience con la conformación que tiene un par de CH_3 *anti*. Escriba las conformaciones que resultan de rotaciones sucesivas alrededor del enlace central de 60°.

a) Como se muestra en la figura 4-5 *a*), la estructura IV tiene cada par de CH_3 eclipsado y cuenta con la energía más alta. Las estructuras II y VI tienen la siguiente energía más alta; solamente tienen un par de CH_3 eclipsado. Las conformaciones estables con energía mínima son I, III y V. La estructura I tiene ambos pares de grupos CH_3 *anti* y tiene la energía más baja. Las estructuras III y V tienen un par de CH_3 *anti* y un par *de izquierda.*

b) Como se muestra en la figura 4-5 *b*), las conformaciones en orden decreciente de energía son:

1. IX y XI; tienen CH_3 eclipsantes.
2. XIII; CH_3 y H son eclipsantes.
3. X; todos los CH_3 son *de izquierda.*
4. VIII y XII; tienen un par de CH_3 *anti.*

4.2 NOMENCLATURA DE ALCANOS

La letra *n* (por *normal*), como en *n*-butano, denota una cadena de átomos de C no ramificada. El prefijo *iso-(i-)*indica que hay una ramificación de CH_3 en el segundo C desde el extremo; por ejemplo, isopentano es



Los grupos alquilo, como metilo (CH_3) y etilo (CH_3CH_2) se obtienen al retirar un H de los alcanos.

Los prefijos *sec-* y *ter,* antes del nombre del grupo, indican que el H fue retirado de un C **secundario** o **terciario**, respectivamente. Un C secundario tiene enlaces con los otros dos C; uno terciario con los otros tres C, y uno **primario,** bien con los tres H o con dos H y *un* C.

Los H unidos a estos tipos de átomos de carbono también se llaman *primario, secundario* y *terciario* (1°, 2° y 3°), respectivamente. Un C **cuaternario** está enlazado a otros cuatro C.

Con frecuencia, la letra R se utiliza para representar cualquier grupo alquilo.

Problema 4.10 Nombre los grupos alquilo que se originan en *a*) propano, *b*) *n*-butano, *c*) isobutano. ◀

a) $CH_3CH_2CH_2—$ es *n*-propilo (*n*-Pr); $CH_3\overset{|}{C}HCH_3$ es isopropilo (*i*-Pr)

b) $CH_3CH_2CH_2CH_2—$ es *n*-butilo (*n*-Bu); $CH_3\overset{|}{C}HCH_2CH_3$ es *sec*-butilo (*s*-Bu).

c) $CH_3—\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2—$ es isobutilo (*i*-Bu); $CH_3\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}CH_3$ es *ter*-butilo (*t*-Bu).

a) 2,3-dimetilbutano

b) 2-metilbutano

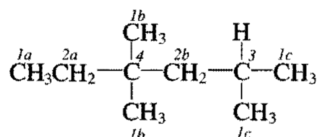
Energía potencial

0° 60° 120° 180° 240° 300° 360°

Ángulo de rotación

Fig. 4-5

Problema 4.11 Utilice los números *1, 2, 3* y *4* para designar los C 1°, 2°, 3° y 4°, respectivamente, en $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)_2$. Utilice las letras *a, b, c,* etc., para señalar las diferentes clases de C 1° y 2°. ◀



Problema 4.12 Por el sistema IUPAC indique el nombre de los isómeros del pentano hallados en el problema 4.2. ◀

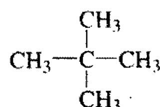
a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ pentano (la IUPAC no utiliza la *n*)

b) La cadena consecutiva más larga en



tiene 4 C y, por consiguiente, el nombre de IUPAC es un butano sustituido. Numere los C como se muestra, de modo que la ramificación CH_3 esté en el C que tiene el número menor, en este caso C^2. El nombre es 2-metilbutano y no 3-metilbutano. Observe que los números están separados de las letras por un guión corto y las palabras se escriben unidas.

c) La cadena consecutiva más larga en



tiene tres C; la cadena principal o padre es el propano. El nombre IUPAC es 2,2-dimetilpropano. Observe el uso del prefijo *di-* para mostrar dos ramificaciones del CH_3, y la repetición del número 2 para demostrar que los dos CH_3 están en C^2. Las *comas separan números y los guiones cortos separan números y palabras.*

Problema 4.13 Nombre el compuesto de la figura 4-6 *a)* según el sistema IUPAC. ◀

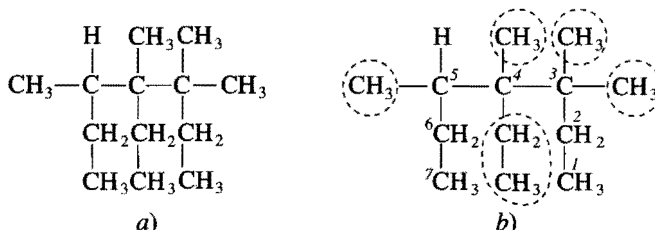


Fig. 4-6

La cadena más larga de C consecutivos tiene 7 C [*véase* la figura 4-6 *b*)], de manera que el compuesto se conoce como heptano. Observe que, como está escrita, esta cadena más larga es curva y no lineal. Encierre en un círculo la ramificación con grupos alquilo y numere consecutivamente los C en la cadena, de manera que el C con el número menor tenga la mayoría de los grupos de ramificaciones. El nombre es 3,3,4,5-tetrametil-4-etilheptano.

4.3 PREPARACIÓN DE ALCANOS

REACCIONES SIN NINGÚN CAMBIO EN LA ESTRUCTURA DEL CARBONO

1. Reducción de halogenuros de alquilo (RX, X = Cl, Br **o** I) (**Sustitución del halógeno por H**)

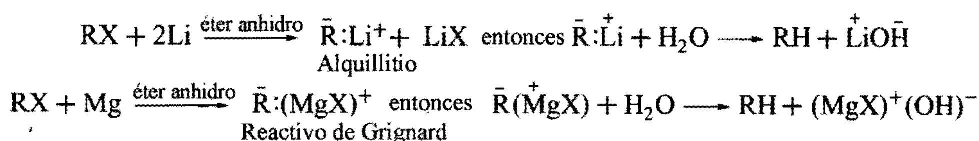
a) $RX + Zn + H^+ \longrightarrow RH + Zn^{2+} + X^-$

b) $4RX + LiAlH_4 \longrightarrow 4RH + LiX + AlX_3$

o $RX + H:^- \longrightarrow RH + X^-$ ($H:^-$ procede de $LiAlH_4$)

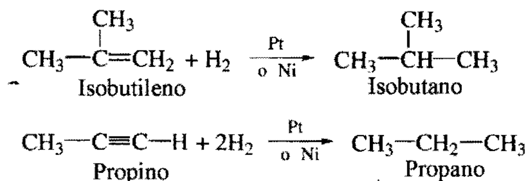
c) $RX + (n\text{-}C_4H_9)_3SnH \longrightarrow RH + (n\text{-}C_4H_9)_3SnX$

d) A través de compuestos organometálicos (reactivo de Grignard). Los halogenuros de alquilo reaccionan con Mg o Li en éter anhidro para producir **organometálicos** que tienen un sitio carbaniónico básico.



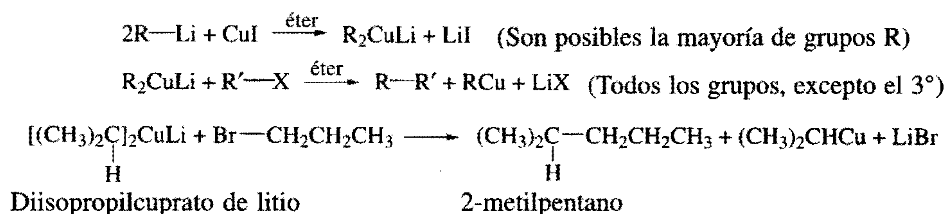
El efecto neto es el reemplazo de X por H.

2. Hidrogenación de >C=C< (alquenos) o —C≡C— (alquinos)



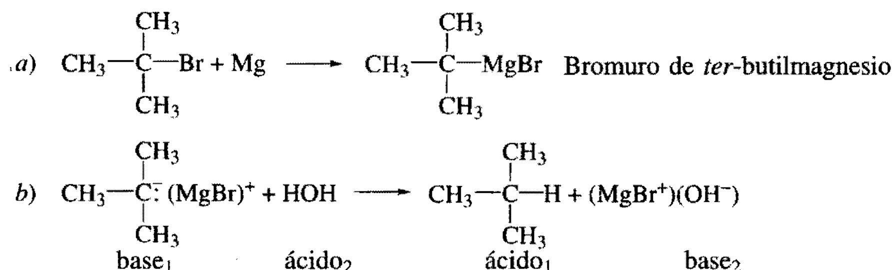
PRODUCTOS CON MÁS CARBONOS QUE LOS REACTANTES

Dos grupos alquilo pueden **unirse** al reaccionar indirectamente dos moléculas de RX, o RX con R′X para producir R—R o R—R′, respectivamente. El método preferido es la **síntesis de Corey-House**, que utiliza los **dialquilcupratos de litio** organometálicos, R_2CuLi, como productos intermedios.



Problema 4-14 Escriba las ecuaciones para mostrar los productos obtenidos de las reacciones:

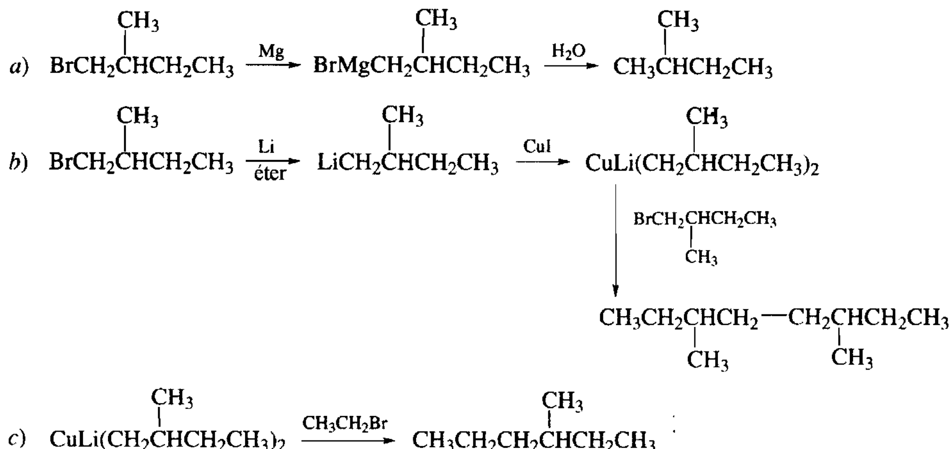
a) 2-bromo-2-metilpropano + magnesio en éter anhidro
b) Producto de *a)* + H_2O
c) Producto de *a)* + D_2O ◀



c) El carbanión *t*-butilo acepta un catión deuterio para formar 2-metil-2-deuteropropano, $(CH_3)_3CD$.

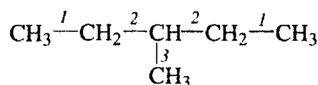
Problema 4.15 Utilice el 1-bromo-2-metilbutano y cualquier otro compuesto con uno o dos carbonos, si es necesario, para sintetizar las siguientes estructuras con buenos rendimientos:

a) 2-metilbutano *b*) 3,6-dimetiloctano *c*) 3-metilhexano ◀



Problema 4.16 Establezca las diferentes combinaciones de RX y R′X que se pueden utilizar para sintetizar 3-metilpentano. ¿Cuál síntesis es la "mejor"? ◀

En la fórmula estructural



se observan tres clases de enlaces C—C, marcados como *1, 2, 3*. Las combinaciones son: para el enlace *1*, CH_3X y $XCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$; para el enlace *2*, CH_3CH_2X y $XCH(CH_3)CH_2CH_3$; para el enlace *3*, CH_3X y $XCH(CH_2CH_3)_2$. El método elegido utiliza los halogenuros de alquilo más simples y menos costosos. Sobre esta base, el enlace *2* es el que corresponde para formar un acoplamiento.

4.4 PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS ALCANOS

Los alcanos no son reactivos, excepto bajo condiciones vigorosas.

1. **Craqueado pirolítico** [calor (Δ) en ausencia de O_2; utilizado para la fabricación de gasolina]



2. **Combustión**



Problema 4.17 *a*) ¿Por qué los alcanos son inertes? *b*) ¿Por qué los enlaces C—C y no los enlaces C—H se rompen cuando los alcanos se pirolizan? *c*) Aunque la combustión de alcanos es un proceso fuertemente exotérmico, no se presenta a temperaturas moderadas. Explique la razón. ◀

a) Un sitio reactivo en una molécula suele tener uno o más pares de electrones no compartidos, un enlace polar, un átomo deficiente en electrones o un átomo con un octeto expandible. Los alcanos no tienen ninguno de estos.

b) El enlace C—C tiene una energía de enlace más baja ($\Delta H = +347$ kJ/mol) que el enlace C—H ($\Delta H = +414$ kJ/mol).

c) La reacción es muy lenta a temperatura ambiente debido a que $\Delta H^{\ddagger}$ es muy alto.

3. Halogenación



(La reactividad de X_2: $F_2 > Cl_2 > Br_2$. El I_2 no reacciona. El F_2 destruye la molécula)

La cloración (y la bromación) de alcanos como el metano, CH_4, tiene un mecanismo de cadena de radical, como sigue:

PASO DE INICIACIÓN



La entalpía requerida procede de la luz ultravioleta (uv) en forma de calor.

PASOS DE PROPAGACIÓN

(i) $H_3C{:}H + Cl\cdot \longrightarrow H_3C\cdot + H{:}Cl$ $\quad \Delta H = -4$ kJ/mol (determina la velocidad)

(ii) $H_3C\cdot + Cl{:}Cl \longrightarrow H_3C{:}Cl + Cl\cdot$ $\quad \Delta H = -96$ kJ/mol

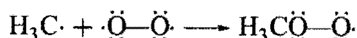
La suma de los dos pasos de propagación es la reacción general,



En los pasos de propagación, los mismos productos intermedios de radicales libres, aquí $Cl\cdot$ y $H_3C\cdot$, se forman y se consumen. Las cadenas terminan en aquellas raras ocasiones en que dos productos intermedios de radicales libres forman un enlace covalente:



Los inhibidores detienen la propagación de la cadena mediante la reacción con los productos intermedios de radicales libres; por ejemplo,



El inhibidor, en este caso, O_2, debe consumirse antes que pueda ocurrir la cloración.

En alcanos más complejos, la abstracción de cada clase diferente de átomo de H da lugar a un producto isomérico diferente. Tres factores determinan los rendimientos relativos del producto isomérico.

1) **Factor de probabilidad**. Este factor se basa en el número de cada clase de átomos de H en la molécula. Por ejemplo, en $CH_3CH_2CH_2CH_3$, hay *seis* H primarios equivalentes y *cuatro* H secundarios equivalentes. Por tanto, las probabilidades de restar un H primario son 6 a 4 o 3 a 2.

2) **Reactividad del H**. El orden de reactividad del H es $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$.

3) **Reactividad del X.** El $Cl\cdot$ más reactivo es menos selectivo y recibe más la influencia del factor de probabilidad. El $Br\cdot$ menos reactivo es más selectivo y recibe menos la influencia del factor de probabilidad. Como se resume en el **principio de reactividad-selectividad**: si la especie que ataca es más reactiva, será menos selectiva, y los rendimientos serán más cercanos a los esperados a partir del factor de probabilidad.

Problema 4.18 *a*) Liste los derivados del monobromo de i) $CH_3CH_2CH_2CH_3$, y ii) $(CH_3)_2CHCH_3$. *b*) Determine el isómero predominante en cada caso. El orden de reactividad del H para la bromación es

$$3^\circ\ (1600) > 2^\circ\ (82) > 1^\circ\ (1)$$ ◄

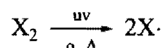
a) Hay dos clases de H y hay dos posibles isómeros para cada compuesto: i) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$ y $CH_3CHBrCH_2CH_3$; ii) $(CH_3)_2CHCH_2Br$ y $(CH_3)_2CBrCH_3$.

b) En la bromación, en general, la diferencia en la reactividad supera por completo el efecto de la probabilidad para determinar los rendimientos del producto. i) $CH_3CHBrCH_2CH_3$ se forma reemplazando un H secundario; ii) $(CH_3)_2CBrCH_3$ se forma reemplazando el H terciario y es el que predomina.

Problema 4.19 Utilizando las energías de disociación para X_2.

X_2	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
ΔH, kJ/mol	+155	+243	+193	+151

demuestre que el paso de iniciación para la halogenación de alcanos,



$$X_2 \xrightarrow[\text{o } \Delta]{\text{uv}} 2X\cdot$$

no es determinante de la velocidad. ◀

El $\Delta H^{\ddagger}$ de la entalpía (sección 3.8) rara vez se relaciona con el ΔH de la reacción. Sin embargo, en esta reacción, $\Delta H^{\ddagger}$ y ΔH son idénticos. En disociaciones homolíticas simples de este tipo, los radicales libres formados tienen la misma entalpía que en el estado de transición. Sobre esta base sola, el yodo, con el ΔH y el $\Delta H^{\ddagger}$ más pequeños, debe reaccionar con más rapidez. De modo similar, el cloro, con el ΔH y el $\Delta H^{\ddagger}$ más grandes, debe reaccionar más lento. Sin embargo, el orden real de las velocidades de reacción es



$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

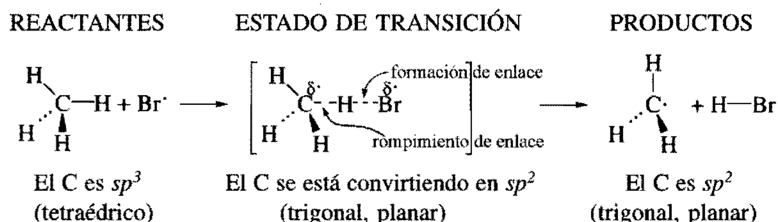
Por consiguiente, el paso de iniciación no determina la velocidad; la velocidad está determinada por el primer paso de propagación, eliminación de H.

Problema 4.20 Determine los reactantes, el estado de transición y los productos para



$$Br\cdot + CH_4 \longrightarrow HBr + \cdot CH_3$$ ◀

En el estado de transición, el Br está perdiendo carácter de radical mientras que el C se está convirtiendo en un radical; ambos átomos tienen carácter parcial de radical como lo indica $\delta\cdot$. El átomo de C experimenta un cambio en la hibridación, como se indica:



Problema 4.21 La bromación del metano, como la cloración, es exotérmica, pero se presenta a una velocidad menor bajo las mismas condiciones. Explique en términos de los factores que afectan la velocidad, suponiendo que el paso de control de la velocidad es



$$X\cdot + CH_4 \longrightarrow HX + \cdot CH_3$$ ◀

Dada la misma concentración de CH_4 y Cl· o Br·, la frecuencia de las colisiones debe ser la misma. Debido a la similitud de las dos reacciones, el $\Delta S^{\ddagger}$ para cada uno es el mismo. La diferencia se debe al $\Delta H^{\ddagger}$ que es menor (17 kJ/mol) para el Cl· que para el Br· (75 kJ/mol).

Problema 4.22 El 2-metilbutano tiene H primarios, secundarios y terciarios, como se indica:



$$\overset{1°}{(CH_3)_2}\overset{3°}{CH}\overset{2°}{CH_2}\overset{1°}{CH_3}$$

a) Utilice los diagramas de progreso de la reacción de entalpía para la eliminación de cada clase de hidrógeno por parte de ·X. *b)* Resuma las relaciones de i) las estabilidades relativas de los estados de transición, ii) valores relativos de $\Delta H^{\ddagger}$, iii) las estabilidades relativas de los radicales alquilo, y iv) las velocidades relativas de la eliminación de H. ◀

a) *Véase* la figura 4-7
b) (i) 3° > 2° > 1° dado que la entalpía de la $TS_{1°}$ es la mayor y la entalpía de $TS_{3°}$ es la más pequeña.
(ii) $\Delta H^{\ddagger}_{3°} < \Delta H^{\ddagger}_{2°} < \Delta H^{\ddagger}_{1°}$. (iii) 3° > 2° > 1°. (iv) 3° > 2° > 1°.

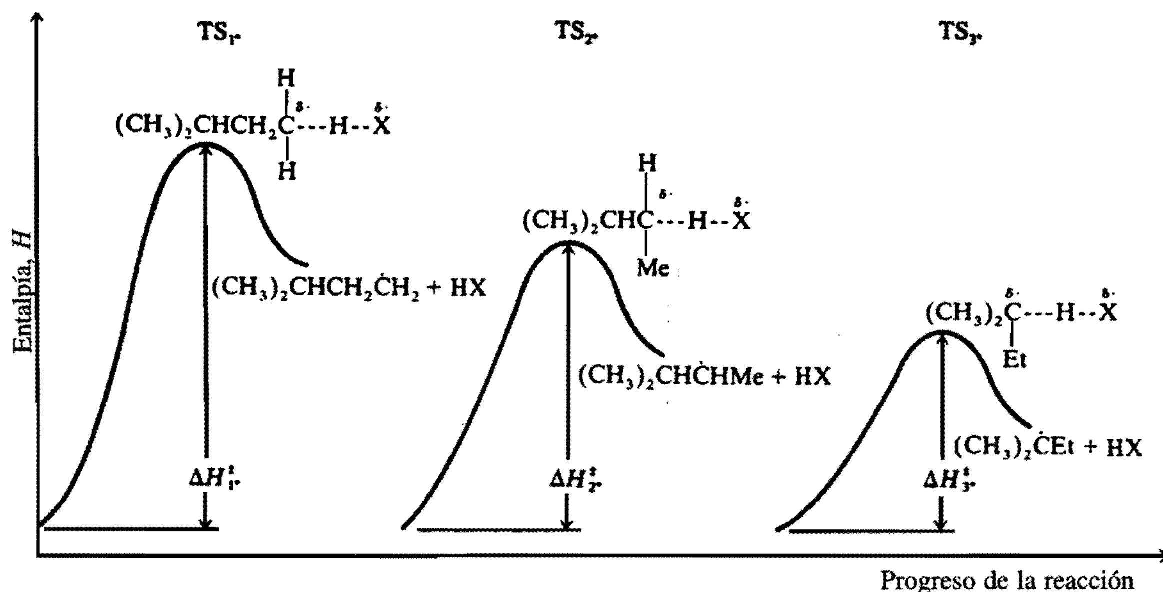


Fig. 4-7

Problema 4.23 Enumere y compare las diferencias en las propiedades de los estados de transición durante la cloración y la bromación, que inciden en las diferentes reactividades para los H primarios, secundarios y terciarios. ◀

Las diferencias se pueden resumir como sigue:

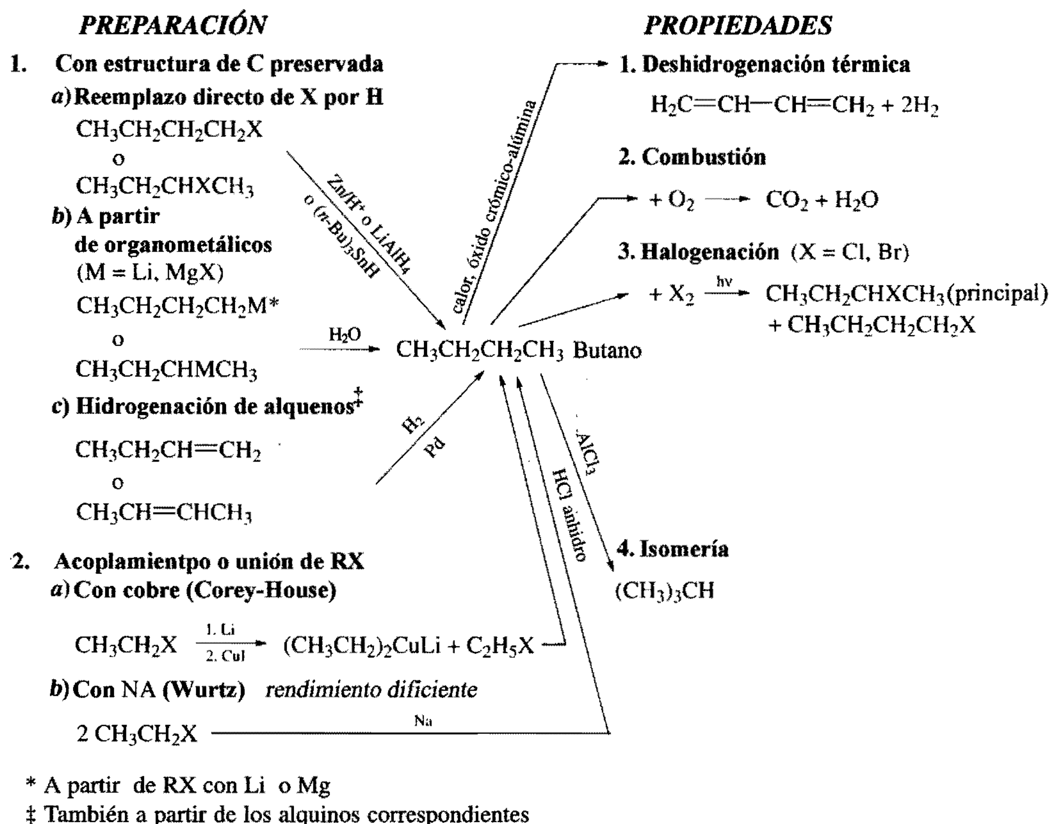
		Cloración	Bromación
1.	Tiempo de formación del estado de transición	Más temprano en la reacción	Más tarde en la reacción
2.	Cantidad de rompimiento de enlaces C—H	Menos H_3C---H-----Cl	Más H_3C----H---Br
3.	Carácter de radical libre (δ·) del carbono	Menos	Más
4.	Estado de transición que más se asemeja	Reactantes	Productos

Esto demuestra que la mayor selectividad en la bromación es atribuible al mayor carácter de radical libre del carbono. Con un carácter de radical mayor, las diferencias de estabilidad entre los radicales primario, secundario y terciario se vuelven más importantes y la reactividad del H (3° > 2° > 1°) también se vuelve más significativa.

4. Isomerización



4.5 RESUMEN DE LA QUÍMICA DE ALCANOS



* A partir de RX con Li o Mg

‡ También a partir de los alquinos correspondientes

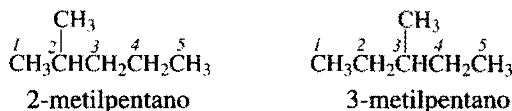
Problemas complementarios

Problema 4.24 Asigne los números, a partir de (1) para el MENOR y hasta (3) para el MAYOR, a los puntos de ebullición de los siguientes isómeros del hexano: 2,2-dimetilbutano, 3-dimetilpentano y *n*-hexano. No consulte ninguna tabla para los datos. ◀

El hexano tiene la cadena más larga, la mayor atracción intermolecular y, por consiguiente, el punto de ebullición más alto o (3). El 2,2-dimetilbutano es (1) ya que tiene la forma más esférica y cuenta con el menor contacto intermolecular y la menor atracción. Esto deja al 3-metilpentano como número (2).

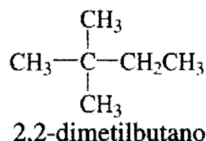
Problema 4.25 Escriba las fórmulas estructurales para los cinco hexanos isoméricos y nómbrelos según el sistema IUPAC. ◀

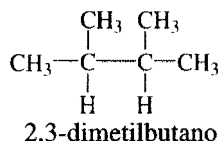
El isómero con la cadena más larga es el hexano, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$. Si se utiliza una cadena con cinco carbonos, un CH_3 se puede colocar en C^2 o en C^4 para producir el 2-metilpentano, o en C^3 para obtener otro isómero, el 3-metilpentano.



Con una cadena de cuatro carbonos, tienen que agregarse un CH_3CH_2 o dos CH_3 como ramificaciones para obtener un total de seis C. Se descarta colocar en cualquier lugar de la cadena el CH_3CH_2, debido a que esto la alarga.

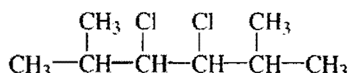
Se agregan dos CH_3, pero solamente en los C centrales para evitar extender la cadena. Si ambos CH_3 se introducen en el mismo C, el isómero es 2,2-dimetilbutano. Al colocar un CH_3 en cada uno de los C centrales, se obtiene el isómero restante, 2,3-dimetilbutano.


2,2-dimetilbutano

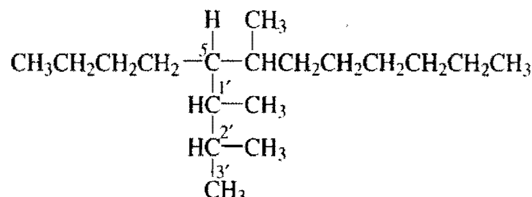

2,3-dimetilbutano

Problema 4.26 Escriba las fórmulas estructurales para *a*) 3,4-dicloro-2,5-dimetilhexano; *b*) 5-(1,2-dimetilpropilo)-6-metildodecano. (Los grupos con ramificaciones complejas usualmente se escriben entre paréntesis.) ◀

a)



b) El grupo entre paréntesis se enlaza con el quinto C. Es un grupo propilo con CH_3 en sus C primero y segundo (identificados como *1'* y *2'*) contando desde el C adjunto o unido.

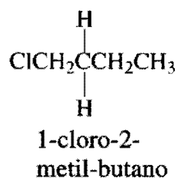


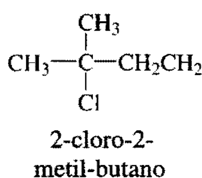
Problema 4.27 Escriba las fórmulas estructurales y asigne los nombres de IUPAC para todos los derivados monoclorados de *a*) isopentano, $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$; *b*) 2,2,4-trimetilpentano, $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$. ◀

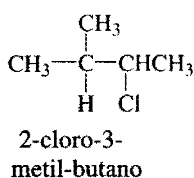
a) Como hay cuatro clases de H equivalentes,

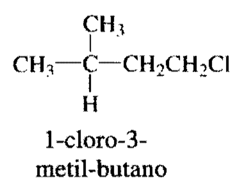


hay cuatro isómeros:

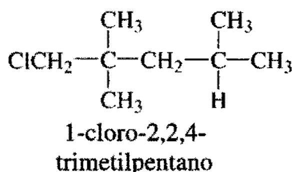

1-cloro-2-metil-butano

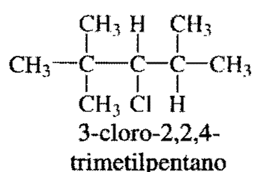

2-cloro-2-metil-butano

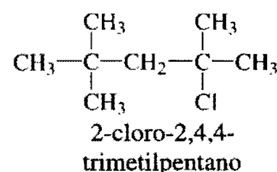

2-cloro-3-metil-butano

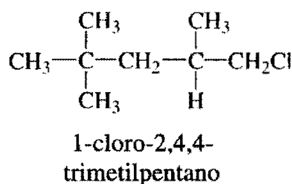

1-cloro-3-metil-butano

b) Hay cuatro isómeros debido a que existen cuatro clases de H $(\overset{1}{C}H_3)_3C\overset{2}{C}H_2\overset{3}{C}H(\overset{4}{C}H_3)_2$.


1-cloro-2,2,4-trimetilpentano

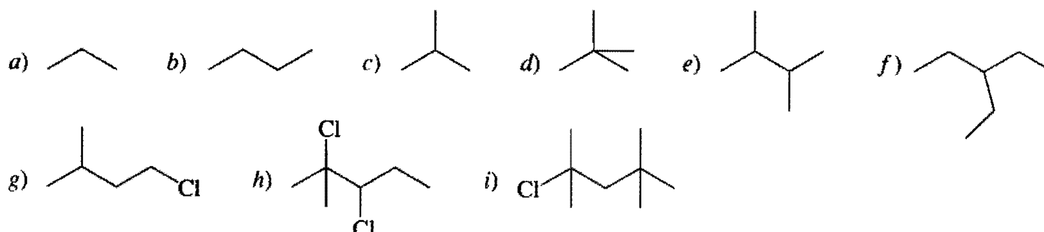

3-cloro-2,2,4-trimetilpentano


2-cloro-2,4,4-trimetilpentano


1-cloro-2,4,4-trimetilpentano

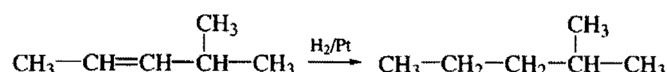
Problema 4.28 Trace las fórmulas estructurales topológicas para *a*) propano, *b*) butano, *c*) isobutano, *d*) 2,2-dimetilpropano, *e*) 2,3-dimetilbutano, *f*) 3-etilpentano, *g*) 1-cloro-3-metilbutano, *h*) 2,3-dicloro-2-metilpentano, *i*) 2-cloro-2,4-trimetilpentano. ◀

En este método se escriben solamente los enlaces C—C y todos los grupos funcionales enlazados con el C. Se utilizan los ángulos aproximados de enlace.

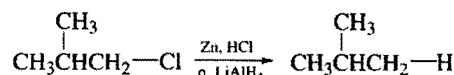


Problema 4.29 Sintetice *a*) 2-metilpentano a partir de $CH_2CH{=}CH{-}CH(CH_3)_2$, *b*) isobutano a partir de cloruro de isobutilo, *c*) 2-metil-2-deuterobutano a partir de 2-cloro-2-metilbutano. Muestre todos los pasos. ◀

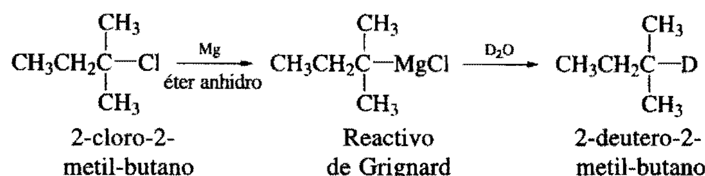
a) El alcano y el compuesto inicial tienen la misma estructura de carbono.



b) El cloruro de alquilo y el alcano tienen la misma estructura de carbono.

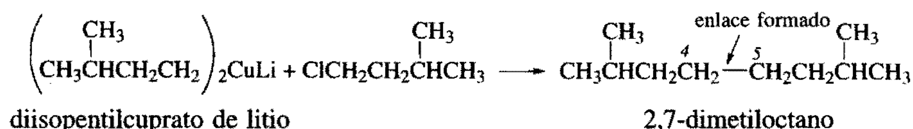


c) El deuterio puede enlazarse al C mediante la reacción de D_2O con un reactivo de Grignard.

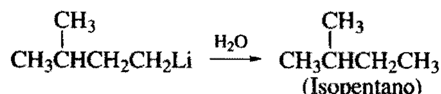


Problema 4.30 El RCl se trata con Li en solución de éter para formar RLi. El RLi reacciona con el H_2O para formar isopentano. Utilizando el método de Corey-House, el RCl se une para formar el 2,7-dimetiloctano. ¿Cuál es la estructura del RCl? ◀

Para determinar la estructura de un compuesto a partir de sus reacciones, se consideran primero las estructuras de los productos y luego se deduce su formación a partir de las reacciones. El producto de la unión tiene que ser una molécula simétrica cuyo enlace de carbono a carbono se formó entre el C^4 y el C^5 del 2,7-dimetiloctano. El único RCl que dará este producto es el cloruro de isopentilo.

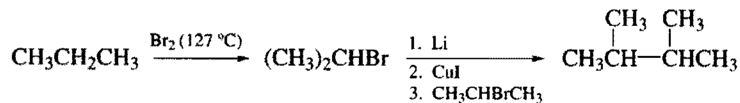


Este halogenuro de alquilo también producirá isopentano.



Problema 4.31 Realice los pasos para lograr las siguientes síntesis: *a*) propano a $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$, *b*) propano a 2-metilpentano, *c*) $^{14}CH_3Cl$ a $^{14}CH_3{}^{14}CH_2{}^{14}CH_2{}^{14}CH_3$. ◀

a) La molécula simétrica se prepara por la unión de un halogenuro de isopropilo. Se prefiere la bromación del propano sobre la cloración debido a que la relación de isopropilo a *n*-halogenuro de propilo es 96% / 4% en la bromación, y solamente de 56% / 44% en la cloración.



b)





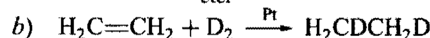
c) $^{14}CH_3Cl \xrightarrow[\text{2. CuI; 3. }^{14}CH_3Cl]{\text{1. Li}} {}^{14}CH_3{}^{14}CH_3 \xrightarrow[\text{uv}]{Cl_2} {}^{14}CH_3{}^{14}CH_2Cl \xrightarrow[\text{2. CuI; 3. }^{14}CH_3{}^{14}CH_2Cl]{\text{1. Li}} {}^{14}CH_3({}^{14}CH_2)_2{}^{14}CH_3$

Problema 4.32 Realice la síntesis de los siguientes compuestos deuterados: *a*) CH_3CH_2D, *b*) CH_2DCH_2D. ◀

a)

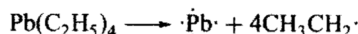


b)

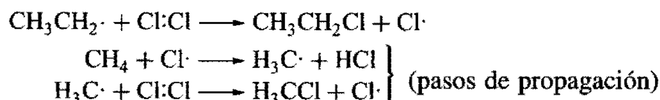


Problema 4.33 En la oscuridad, a 150° C, el tetraetilo de plomo $Pb(C_2H_5)_4$, cataliza la cloración del CH_4. Explique en términos del mecanismo. ◀

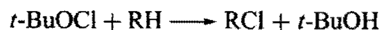
El $Pb(C_2H_5)_4$ pasa rápidamente por la homólisis térmica del enlace Pb—C.



El $CH_3CH_2\cdot$ entonces genera el $Cl\cdot$ que inicia los pasos de propagación.



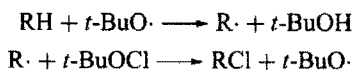
Problema 4.34 Los hidrocarburos son monoclorados con el hipoclorito de *ter* butilo, *t*-BuOCl. ◀



Escriba los pasos de propagación para esta reacción si el paso inicial es



Los pasos de propagación deben dar los productos y también formar los radicales libres portadores de la cadena. La formación de *t*-BuOH sugiere la eliminación de RH a través de *t*-BuO, no por el Cl·. los pasos son:



R· y *t*-BuO· son los radicales portadores de la cadena.

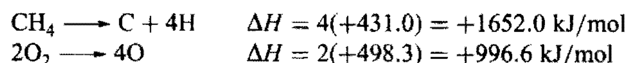
Problema 4.35 Calcule el calor de la combustión del metano a 25° C. Las energías de enlace para C—H, O═O, C═O y O—H son, respectivamente, 413.0, 498.3, 803.3 y 462.8 kJ/mol. ◀

Primero, escriba la ecuación balanceada para la reacción.



$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Se calculan las energías para los enlaces rotos. Estos son procesos endotérmicos y el ΔH es positivo.



$$CH_4 \longrightarrow C + 4H \qquad \Delta H = 4(+431.0) = +1652.0 \text{ kJ/mol}$$
$$2O_2 \longrightarrow 4O \qquad \Delta H = 2(+498.3) = +996.6 \text{ kJ/mol}$$

A continuación, se calculan las energías para los enlaces formados. La formación de enlaces es exotérmica, de modo que los valores del ΔH se vuelven negativos.



$$C + 2O \longrightarrow O{=}C{=}O \qquad \Delta H = 2(-803.3) = -1606.6 \text{ kJ/mol}$$
$$4H + 2O \longrightarrow 2H{-}O{-}H \qquad \Delta H = 4(-462.8) = -1851.2 \text{ kJ/mol}$$

La entalpía para la reacción es la suma de estos valores:

$$+1652.0 + 996.6 - 1606.6 - 1851.2 = -809.2 \text{ kJ/mol} \quad \text{(La reacción es exotérmica)}$$

Problema 4.36 *a*) Deduzca las fórmulas estructurales y dé los nombres de IUPAC para los nueve isómeros de C_7H_{16}. *b*) ¿Por qué no está el 2-etilpentano entre los nueve? ◀

a)

Cadena de siete C

1. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ — Heptano

Cadena de seis C

2. $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$ — 2-metilhexano
3. $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ — 3-metilhexano

Cadena de cinco C

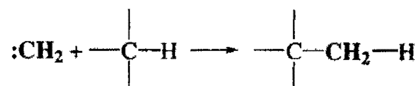
4. $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$ — 2,3-dimetilpentano
5. $CH_3CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_3$ — 2,4-dimetilpentano
6. $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$ — 2,2-dimetilpentano
7. $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$ — 3,3-dimetilpentano
8. $CH_3CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_3$ — 3-etilpentano

Cadena de cuatro C

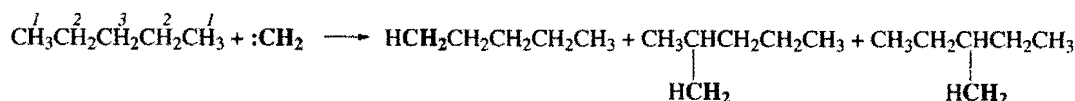
9. $CH_3C(CH_3)_2{-}CH(CH_3)CH_3$ — 2,2,3-trimetilbutano

b) Porque la cadena más larga tiene seis C, y es el 3-metilhexano.

Problema 4.37 El metileno singulete, $:CH_2$ (sección 3.2) puede generarse a partir del diazometano, CH_2N_2; el otro producto es el N_2. Se puede insertar entre los enlaces C—H de los alcanos:



Determine la selectividad y reactividad de $:CH_2$ a partir de los rendimientos de los productos por la inserción del metileno en el pentano:



Nombre, clase de inserción de CH	Hexano, CH^1	2-metilpentano, CH^2	3-metilpentano, CH^3
Rendimiento	48%	35%	17%

◀

Calcule el porcentaje de rendimiento teórico basado en el factor de probabilidad y luego compare los rendimientos porcentuales teórico y observado.

Producto	Hidrógenos del pentano		Proporción x 100% = % de rendimiento calculado	Rendimiento porcentual observado
	Clase	Número		
Hexano	*1*	6	6/12 = 50	48
2-metilpentano	*2*	4	4/12 = 33.3	35
3-metilpentano	*3*	2	2/12 = 16.7	17
Total		12		

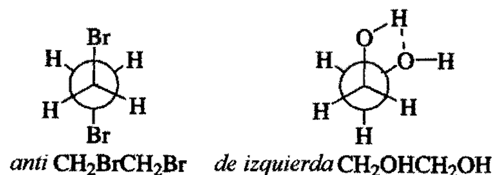
El acuerdo casi idéntico valida la suposición de que el metileno es una de las especies más reactivas y menos selectivas en la química orgánica.

Problema 4.38 ¿Cómo diferirían los diagramas de conformación de energía del etano y del propano? ◀

Ambos tendrían la misma apariencia general mostrando energía mínima en la forma escalonada y energía máxima en la forma eclipsada. Sin embargo, la diferencia entre estas formas sería mayor en el propano que en el etano (13.8 frente a 12.5 kJ/mol). La razón es que la fuerza eclipsante del grupo Me y el H es mayor que la de los dos H.

Problema 4.39 El 1,2-dibromoetano tiene un momento dipolar cero, mientras que el etilenglicol, CH_2OHCH_2OH, tiene un momento dipolar medible. Explique la razón. ◀

El 1,2-dibromoetano existe en la forma *anti*, de modo que los dipolos C⟼Br se cancelan y el momento dipolar neto es cero. Cuando el glicol existe en la forma izquierda, se presenta el enlazamiento de H intramolecular. El enlace de H intramolecular tiene un efecto estabilizante que no puede ocurrir en la conformación *anti*.



anti CH_2BrCH_2Br *de izquierda* CH_2OHCH_2OH

CAPÍTULO 5

Estereoquímica

5.1 ESTEREOISOMERÍA

Los **estereoisómeros (estereómeros)** tienen el mismo orden de enlace de los átomos pero difieren en la manera como estos átomos están ordenados en el espacio. Se clasifican por sus propiedades de simetría en términos de ciertos elementos de simetría, de los cuales los dos más importantes son:

1. Un **plano de simetría** divide a una molécula en mitades equivalentes. Es como un espejo colocado de manera que la mitad de una molécula es la imagen en el espejo de la otra mitad.
2. Un **centro (punto) de simetría** es un punto en el *centro* de un molécula por el que se puede trazar una línea desde cualquier átomo de modo que, cuando se extiende a una distancia igual que pasa por el centro, la línea se encuentra con otro átomo de la misma clase.

Un estereoisómero **quiral** no se puede sobreponer sobre su imagen especular invertida. *No* posee un plano o un centro de simetría. Las imágenes invertidas que no se pueden sobreponer se conocen como **enantiómeros**. Una mezcla de cantidades iguales de moléculas de cada enantiómero es una **forma racémica (racemato)**. La conversión de un enantiómero en una forma racémica se conoce como **racemización**. La **resolución** es la separación de una forma racémica en enantiómeros individuales. Los estereómeros que no son imágenes invertidas se llaman **diastereómeros**.

Las moléculas con un plano o centro de simetría tienen imágenes invertidas que se pueden sobreponer; son **aquirales**.

Problema 5.1 Clasifique como *quiral* o *aquiral*: *a*) una mano, *b*) un tornillo, *c*) un matraz Erlenmeyer, *d*) el tablero de un reloj, *e*) un rectángulo, *f*) un paralelogramo, *g*) una hélice, *h*) la letra A, *i*) la letra R. ◀

Los elementos aquirales son *c*) y *h*) con planos de simetría; *e*) con un centro de simetría y dos planos de simetría, y *f*) con un centro de simetría. Esto deja a *a*), *b*), *d*), *g*) e *i*) como quirales. [*Quiral* se deriva del término griego 'mano.']

Problema 5.2 Indique los planos y centros de simetría en *a*) metano (CH_4), *b*) cloroformo ($CHCl_3$) y *c*) etileno ($H_2C{=}CH_2$). ◀

En estructuras moleculares, los planos de simetría pueden cortarse a través de átomos o a través de enlaces entre átomos. *a*) El CH_4 no tiene centro de simetría pero tiene dos planos como se muestra en la figura 5-1 *a*). Cada plano corta el C y un par de H, mientras que bisecciona el otro ángulo de enlace H—C—H. *b*) El $CHCl_3$ no tiene centro y tiene un plano que corta el C, el H y uno de los Cl mientras que bisecciona el ángulo de enlace

Cl—C—Cl, como se muestra en la figura 5-1 *b*). *c)* En el etileno, los seis átomos se encuentra en un plano que, en la figura 5-1 *c*), es el plano del papel; tiene un centro de simetría entre los C, además, tiene tres planos de simetría, uno de los cuales es el del papel, ya mencionado; otro plano bisecta el enlace C═C y es perpendicular al plano del papel. El tercer plano corta cada C a la vez que bisecta todos los enlaces H—C—H.

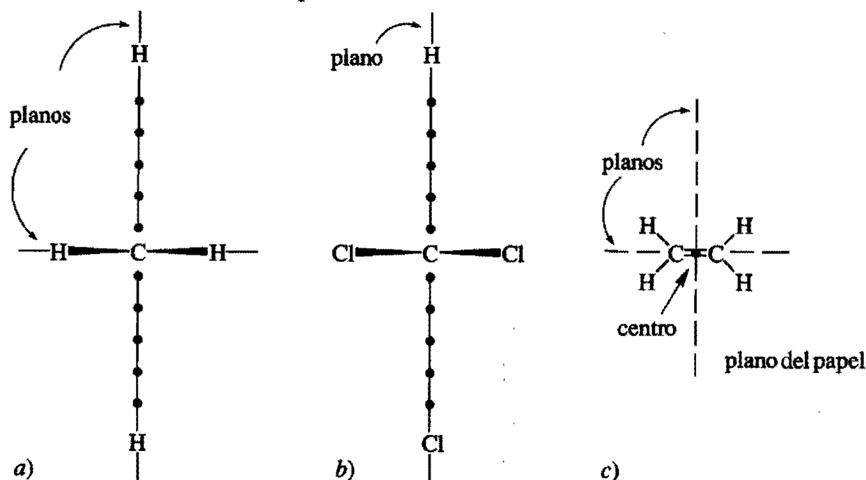


Fig. 5-1

5.2 ISOMERÍA ÓPTICA

La luz polarizada en un plano (luz que vibra solamente en un plano) que pasa a través de una sustancia quiral emerge vibrando en un plano diferente. Visto por un observador, el enantiómero que rota el plano de la luz polarizada en el sentido de las manecillas del reloj (hacia la derecha), es **dextrorrotatorio (dextrógiro)**; el enantiómero que rota a la izquierda es **levorrotatorio** (levógiro). Los símbolos (+) y (–) indican la rotación a derecha e izquierda, respectivamente. Debido a esta actividad óptica, los enantiómeros se conocen como **isómeros ópticos**. La forma racémica (±) es ópticamente inactiva dado que no gira en el plano de la luz polarizada.

La **rotación específica** $[\alpha]_\lambda^T$ es una propiedad física inherente a un enantómero que, sin embargo, varía según el solvente empleado, la temperatura (T en °C) y la longitud de onda de la luz que se utilice (λ). Se define como la rotación observada por unidad de longitud de la trayectoria de la luz, por unidad de concentración (para una solución) o densidad (para un líquido puro) del enantiómero; por tanto:

$$[\alpha]_\lambda^T = \frac{\alpha}{lc}$$

en donde $\alpha \equiv$ rotación observada, en grados
$l \equiv$ longitud de la trayectoria, en decímetros (dm)
$c \equiv$ concentración o densidad, en g/mL $\equiv$ kg/dm^3
y en donde, por convención, las unidades deg·dm^2/kg de $[\alpha]_\lambda^T$ se simplifican a grados (°).

Problema 5.3 Una muestra de 1.5 g de un enantiómero se disuelve en etanol para formar 50 mL de solución. Encuentre la rotación específica a 20 °C para la luz de sodio (λ = 589.3 nm, de la línea D), si la solución tiene una rotación observada de +2.79° en un polarímetro de tubo de 10 cm. ◀

Primero convierta los datos a las unidades apropiadas: 10 cm = 1 dm y 1.5 g/50mL = 0.03 g/mL. Entonces, la rotación específica es

$$[\alpha]_D^{20°} = \frac{\alpha}{lc} = \frac{+2.79°}{(1)(0.03)} = +93° \quad \text{(en etanol)}$$

Problema 5.4 Una muestra de 0.5 g de colesterol aislado de una muestra de una arteria con arterioesclerosis produce una rotación observada de –0.76° cuando se disuelve en 20 mL de cloroformo y se coloca en una celda de

1 dm. Determine la rotación específica [α] del colesterol para: *a*) las entidades definidas arriba; *b*) un aumento en el soluto de 0.5 g a 1.0 g; *c*) un aumento en el solvente de 20 mL a 40 mL; y *d*) un aumento en la longitud de la trayectoria de 1 dm a 2 dm. ◀

A partir de la ecuación empleada en el problema 5.3, la simple sustitución de los valores definidos da como resultado: *a*) −30.4°; *b*) −15.2°; *c*) −60.8°, y *d*) −15.2°.

Problema 5.5 ¿Cómo se podría decidir si una dextrorrotación observada de +60° en realidad no es una levorrotación de −300°? ◀

Al dividir la concentración o la longitud del tubo a la mitad, se tendría la mitad del número de moléculas ópticamente activas y la nueva rotación sería de +30° si la sustancia fuera dextrorrotatoria o −150° si fuera levorrotatoria.

Muchas moléculas orgánicas quirales tienen por lo menos un átomo de carbono *enlazado a cuatro diferentes átomos o grupos*, llamados **ligandos**. Un átomo de carbono de esta naturaleza se conoce como **centro quiral** y se denota como C*. Un centro quiral es un **estereocentro** particular definido como un átomo para el cual el intercambio de un par de ligandos produce un estereómero diferente. En el caso de un centro quiral, el nuevo estereómero es el enantiómero. Los enantiómeros se pueden describir mediante fórmulas de proyecciones planas como en el ácido láctico, $H_3CCH(OH)COOH$, en la figura 5-2 [*véase* también la figura 1-2]. En la **proyección de Fischer**, figura 5-2 *c*), el C quiral está en la intersección; los grupos horizontales se proyectan hacia el espectador, mientras que los grupos verticales se proyectan alejados de éste.

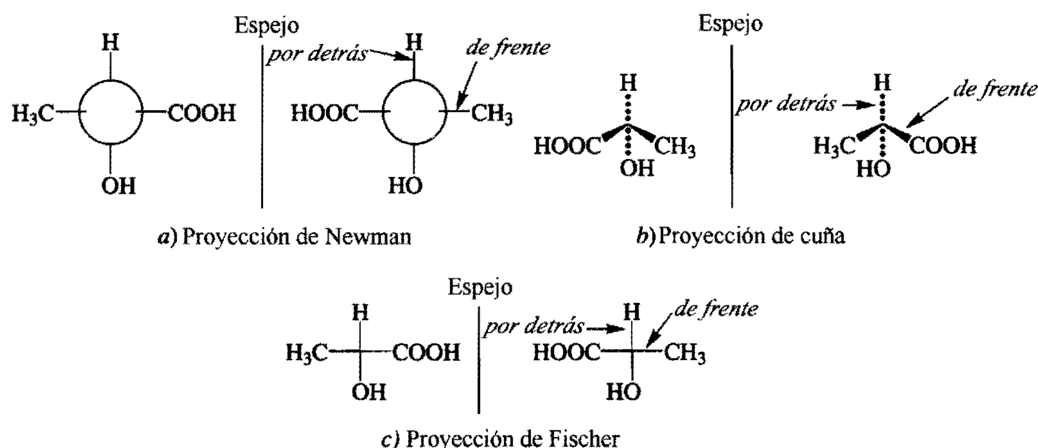


Fig. 5-2

Problema 5.6 Trace las proyecciones de *a*) Newman y *b*) Fischer para enantiómeros de $CH_3CHIC_2H_5$ ◀

Véase la figura 5-3.

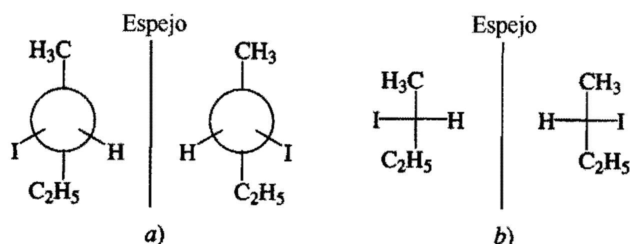
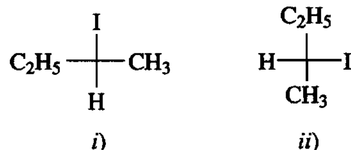


Fig. 5-3

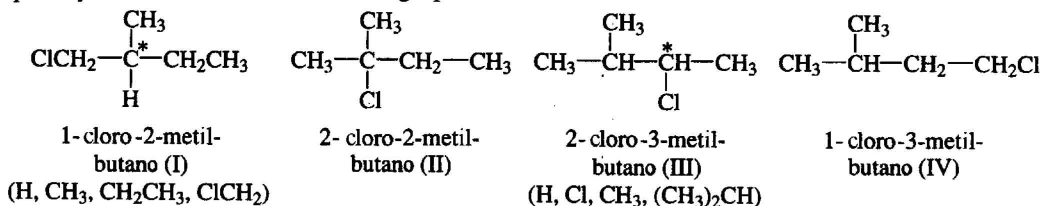
Problema 5.7 Determine si la configuración del enantiómero de la izquierda, en la figura 5-3 *b*), cambia mediante una rotación en el plano del papel de i) 90° y ii) 180°. ◀

Las rotaciones de 90° y 180° producen las siguientes proyecciones de Fischer:



La mejor manera de ver si la configuración ha cambiado es determinando cuántos giros de los grupos se deben hacer para ir desde la proyección de Fischer inicial hasta la proyección final. Un número par de giros deja la configuración sin modificaciones, mientras que un número impar conduce a una configuración cambiada. Para lograr i) se necesitan tres cambios, mientras que para ii) se requieren dos cambios (los pares horizontales y los pares verticales).

Problema 5.8 Escriba las fórmulas estructurales para los monocloroisopentanos. Ponga un asterisco sobre cualquier C quiral y señale los cuatro diferentes grupos alrededor del C*. ◀

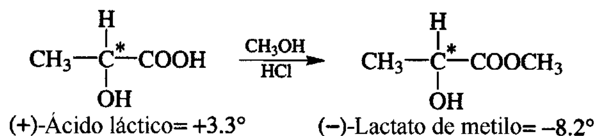


Para determinar la quiralidad se considera todo el grupo, por ejemplo, CH_2CH_3 unido al C*, y no solamente el átomo unido.

5.3 CONFIGURACIÓN RELATIVA Y CONFIGURACIÓN ABSOLUTA

La **configuración** es el ordenamiento espacial de ligandos en un estereoisómero. Los enantiómeros tienen configuraciones opuestas. Para enantiómeros con un sitio quiral único, pasar de una configuración a la otra (**inversión**) requiere el rompimiento e intercambio de dos enlaces, y un segundo intercambio de enlaces produce el retorno a la configuración original. Las configuraciones pueden cambiar como resultado de reacciones químicas. Para entender el mecanismo de las reacciones, es necesario asignar configuraciones a los enantiómeros; con este fin, el signo de rotación no se puede utilizar porque *no existe ninguna relación entre la configuración y el signo de rotación.*

Problema 5.9 La esterificación del (+)-ácido láctico con el alcohol metílico produce (–)-lactato de metilo. ¿Ha cambiado la configuración?



◀

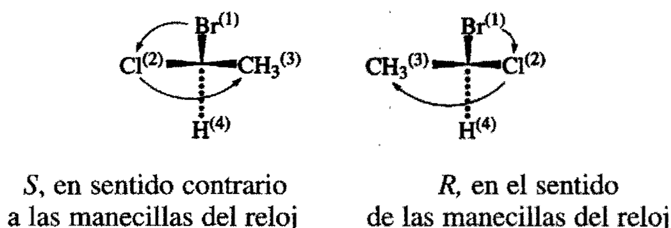
No; aunque el signo de rotación cambia, no hay rompimiento de enlaces en el C* quiral.

Las reglas de **Cahn-Ingold-Prelog** (1956) se utilizan para designar la configuración de todos los C quirales en una molécula, en términos de los símbolos *R* y *S*, los cuales provienen del latín: *R* de *rectus* (derecho) y *S* de *sinister* (izquierdo). En otro tiempo se dijo que la configuración de un C quiral es *R* o *S*, de modo que un químico puede escribir la proyección o las fórmulas estructurales de Fischer de manera correcta. En el enunciado de las tres reglas se utilizan los números 1, 2, 3 y 4; en su lugar, algunos químicos utilizan las letras a, b, c, y d.

Regla 1

Los ligandos en el C quiral se asignan en *prioridades ascendentes*, basadas en el *aumento del número atómico* del átomo enlazado directamente al C. (Recuerde que el número atómico, que es el número de

protones en el núcleo, puede indicarse con un subíndice escrito antes del símbolo químico, por ejemplo $_8O$. Para los isótopos, el que tiene masa más alta tiene la más alta prioridad; por ejemplo, el deuterio sobre el hidrógeno.) Las prioridades de los ligandos se indicarán mediante números entre paréntesis, utilizando (1) para la prioridad más alta (el ligando más pesado) y (4) para la prioridad más baja (el ligando más liviano). El ligando con prioridad más baja (4) debe proyectarse alejado del espectador, detrás del papel, dejando los otros tres ligandos en proyección hacia adelante. En la proyección de Fischer, el ligando con prioridad (4) debe estar en posición vertical (si es necesario, se deben hacer dos intercambios de ligandos para lograr esta configuración). Luego, para los tres ligandos restantes, si la secuencia de prioridad decreciente (1) a (2) a (3) va *en sentido contrario a las manecillas del reloj*, la configuración se designa como *S;* si *va en el sentido de las manecillas del reloj,* la configuración se designa como *R.* La regla se ilustra para el 1-cloro-1-bromoetano de la figura 5-4. Tanto la configuración como el signo de la rotación óptica se incluyen en el nombre completo de una especie, por ejemplo (*S*)-(+)-1-cloro-1-bromoetano.



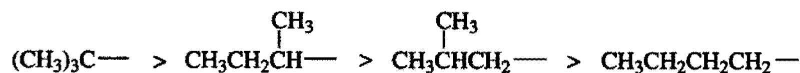
S, en sentido contrario a las manecillas del reloj

R, en el sentido de las manecillas del reloj

Fig. 5-4

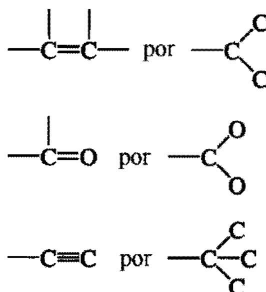
Regla 2

Si el primer átomo enlazado es el mismo por lo menos en dos ligandos, la prioridad se determina comparando los átomos *siguientes* en cada uno de estos ligandos. Por consiguiente, el etilo (H_3CCH_2–), con un C y dos H sobre el primer C enlazado, tiene prioridad sobre el metilo (–CH_3), con tres H en el C. Para los grupos butilo, el orden de prioridad decreciente (o aumento del número del ligando) es

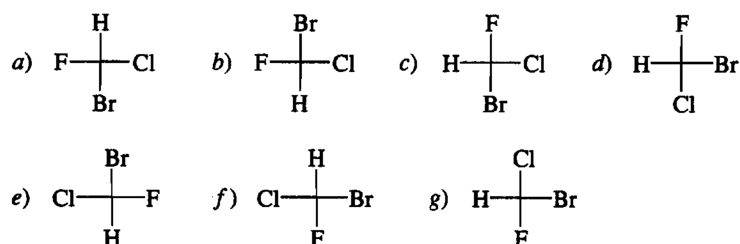


Regla 3

Con el fin de asignar prioridades, se reemplazan:



Problema 5.10 Las estructuras del CHClBrF se escriben a continuación en siete fórmulas de la proyección de Fischer. Relacione las estructuras *b*) hasta *g*) con la estructura *a*).

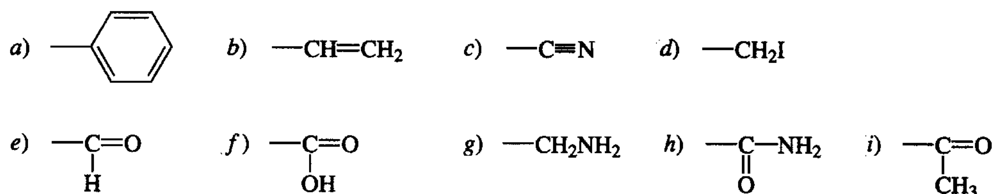


Si dos fórmulas estructurales difieren en un número impar de intercambios, son enantiómeros; si varían en un número par, son idénticas. *Véase* la tabla 5-1.

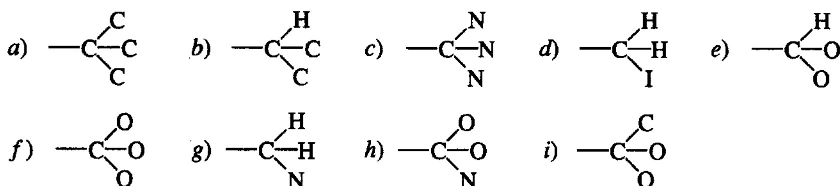
Tabla 5.1

	Secuencia de intercambios de grupo	Número de intercambios	Relación con *a*)
b)	H, Br	1 (impar)	Enantiómero
c)	H, F	1 (impar)	Enantiómero
d)	H, F; Br, Cl	2 (par)	Igual
e)	H, Br; Cl, F	2 (par)	Igual
f)	F, Br; F, Cl	2 (par)	Igual
g)	F, Br; Br, Cl; H, Cl	3 (impar)	Enantiómero

Problema 5.11 Organice los siguientes grupos en orden de prioridad decreciente.

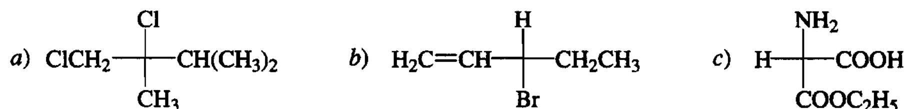


En cada caso, el primer átomo enlazado es un C. Por consiguiente, el segundo átomo enlazado determina la prioridad. En el orden de prioridad decreciente, estos son: $_{53}I > _{8}O > _{7}N < _{6}C$. Las equivalencias son

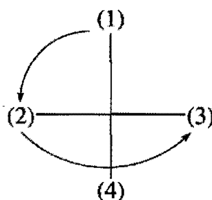


El orden de prioridad decreciente es *d*) > *f*) > *h*) > *i*) > *e*) > *c*) > *g*) > *a*) > *b*). Observe que en *d*) un I tiene una prioridad mayor que los tres O en *f*).

Problema 5.12 Designe como *R* o *S* la configuración de

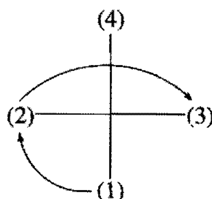


a) El orden de prioridades decreciente es Cl (1), CH_2Cl (2), $CH(CH_3)_2$ (3) y CH_3(4). CH_3, con la prioridad más baja, está proyectado atrás del plano del papel y no se considera en la secuencia. La secuencia de prioridad decreciente de los demás grupos va en sentido contrario a las manecillas del reloj y la configuración es *S*.

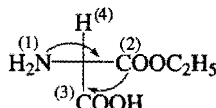


El compuesto es (*S*)-1,2-dicloro-2,3-dimetilbutano.

b) La secuencia de prioridades es Br (1), $H_2C{=}CH$– (2), CH_3CH_2– (3) y H (4).
El nombre es (*R*)- 3- bromo-1- penteno.



c) El H se intercambia con el NH_2 para dejar el H en la posición vertical. Luego, los otros dos ligandos giran de modo que, con dos intercambios, se mantiene la configuración original. Ahora, los otros tres grupos pueden proyectarse hacia adelante sin ningún cambio en la secuencia. Una posible estructura idéntica es



La secuencia va en el sentido de las manecillas del reloj, o *R*.

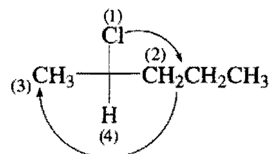
Un método alterno dejaría el H horizontal, generando de esa manera una respuesta que se conoce por ser errada. Si la respuesta incorrecta es *R* o *S*, la respuesta correcta es *S* o *R*.

Problema 5.13 Trace y especifique como *R* y *S* los enantiómeros, si los hay, de todos los monocloropentanos. ◀

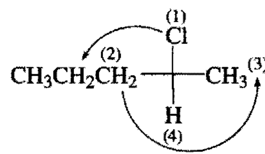
n-pentano tiene tres productos monoclorosustituidos: 1-cloro, 2-cloro y 3-cloropentano



Solamente el 2-cloropentano tiene un C quiral, cuyos ligandos en orden de prioridad decreciente son Cl (1), CH_3CH_2 (2), CH_3 (3) y H (4). Las configuraciones son

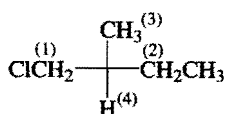


(*R*)-2- cloropentano

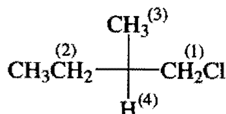


(*S*)-2- cloropentano

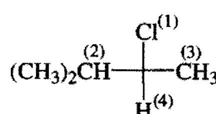
En el problema 5.8 se dan las estructuras de los monocloroisopentanos. La secuencia de prioridad decreciente de los ligandos para la estructura I es $ClCH_2 > CH_2CH_3 > CH_3 > H$, mientras que para III es $Cl > (CH_3)_2CH > CH_3 > H$. Las configuraciones son:



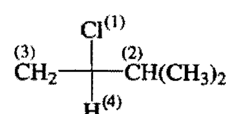
(*S*)-(I)



(*R*)-(I)



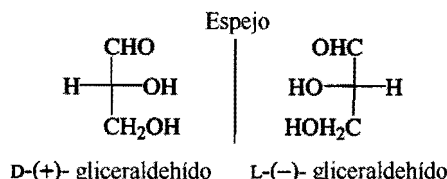
(*S*)-(III)



(*R*)-(III)

El cloruro de neopentilo, $(CH_3)_3CCH_2Cl$, no tiene ningún C quiral y, por consiguiente, tampoco enantiómeros.

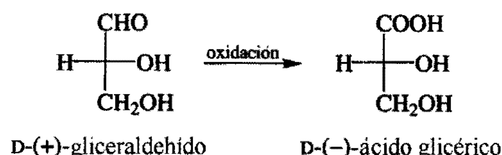
La **configuración relativa** es la relación que se determina experimentalmente entre la configuración de una molécula quiral dada y la configuración asignada arbitrariamente de una molécula quiral de referencia. El **sistema D,L** (1906) utiliza gliceraldehído, $HOCH_2C^*H(OH)CHO$, como la molécula de referencia. Los enantiómeros con rotación (+)- y (−)- se asignaron de manera arbitraria a las configuraciones que se presentan a continuación en proyecciones de Fischer y se designaron como D y L, respectivamente.



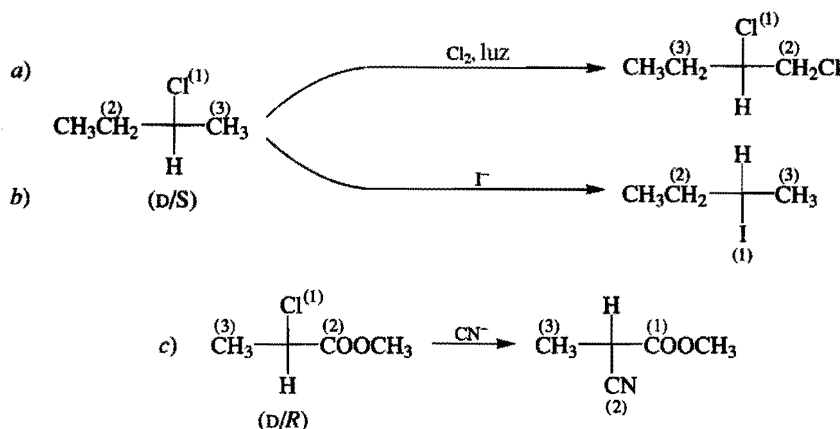
Las configuraciones relativas alrededor del C quiral de otros compuestos se establecieron después, mediante la síntesis de estos compuestos, a partir del gliceraldehído. Resulta fácil ver que el D-(+)- gliceraldehído tiene la configuración *R* y el L-(−) isómero es *S*. Bijvoet (1951) demostró que esta asignación arbitraria era correcta utilizando la difracción de los rayos X. En consecuencia, ahora se puede decir que *R* y *S* indican la **configuración absoluta** que es el ordenamiento espacial real alrededor de un centro quiral.

Problema 5.14 El D-(+)-gliceraldehído se oxida en (−)-ácido glicérico, $HOCH_2CH(OH)COOH$. Señale la designación D,L del ácido. ◀

La oxidación del D-(+)-aldehído no afecta ninguno de los enlaces del C quiral. El ácido tiene la misma configuración D aunque el signo de rotación haya cambiado.



Problema 5.15 ¿Cambia la configuración en las siguientes reacciones? Designe los productos (D,L) y (*R,S*).



◀

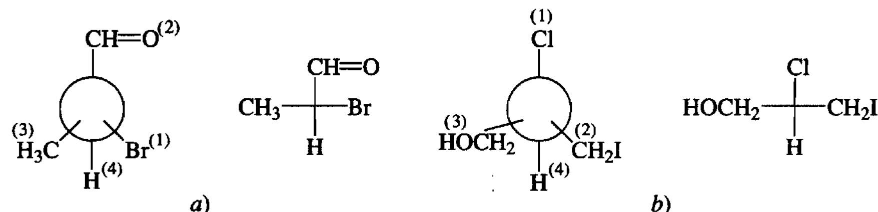
a) Ningún enlace con el C quiral se rompe y la configuración no cambia; por consiguiente, la configuración de reactante y producto es D. El producto es *R*: *S* se convierte a *R* debido a que hay un cambio de prioridad. Por tanto, un cambio de *R* a *S* no necesariamente señala una inversión de la configuración; esto ocurre sólo si el orden de prioridad no cambia.

b) Un enlace con el C quiral se rompe cuando el I^- desplaza al Cl^-. Hay una inversión de la configuración y un cambio de D a L. El producto es *R*. Este cambio de *S* a *R* también muestra una inversión porque no hay ningún cambio en las prioridades.

c) La inversión ha ocurrido y existe un cambio de D a L. El producto es *R*. Aunque se presentó una inversión de la configuración, el reactante y el producto son *R*. Esto se debe a que hay un cambio en el orden de prioridad. El Cl desplazado tiene prioridad (1) pero el CN^- entrante tiene prioridad (2).

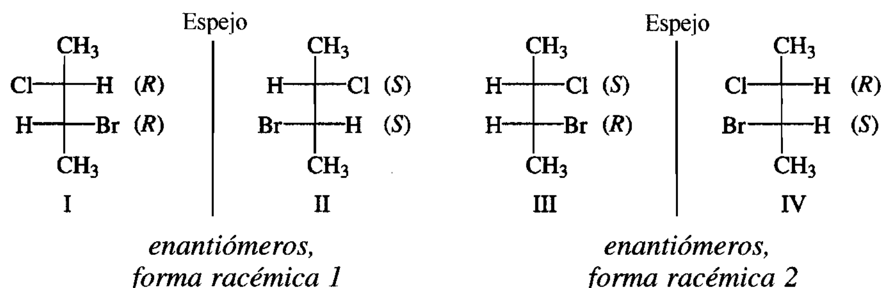
En general, la convención D,L señala un cambio en la configuración, si lo hay, como sigue: D → D o L → L significa que no hay cambio (conservación) y D → L o L → D significa cambio (inversión). La conversión *RS* también se puede utilizar, pero se requiere calcular las secuencias de la prioridad.

Problema 5.16 Trace las proyecciones de Fischer y las tridimensionales utilizando superíndices para mostrar las prioridades, para *a*) (*S*)-2-bromopropanaldehído, *b*) (*R*)-*3-yodo-2-cloropropanol.* ◀

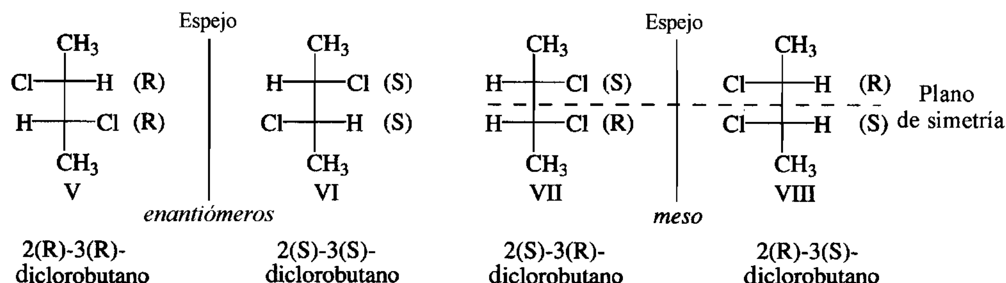


5.4 MOLÉCULAS CON MÁS DE UN CENTRO QUIRAL

Con *n* átomos quirales diferentes, el número de los estereoisómeros es 2^n y el número de las formas racémicas es 2^{n-1}, como se ilustra en la gráfica siguiente para el 2-cloro-3-bromobutano ($n = 2$). La configuración *R,S* se muestra junto a los C.

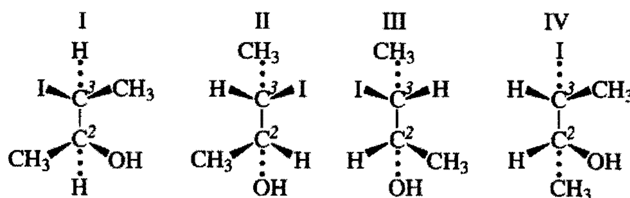


Si $n = 2$ y los dos átomos quirales son idénticos porque ambos tienen los mismos cuatro grupos diferentes, solamente hay tres estereoisómeros, como se ilustra para el 2,3-diclorobutano.



Las estructuras VII y VIII son idénticas debido a que si se rota cualquiera de las dos en 180° en el plano del papel, quedará sobrepuesta sobre la otra. VII posee un plano de simetría y es aquiral. Los estereoisómeros aquirales que tienen centros quirales se conocen como *meso*; la estructura *meso* es un diastereómero de cualquiera de los enantiómeros. La estructura *meso* con dos sitios quirales siempre tiene la configuración (*RS*).

Problema 5.17 Para los estereoisómeros de 3-yodo-2-butanol, *a*) asigne las configuraciones *R* y *S* a C^2 y C^3. *b*) Indique i) cuáles son enantiómeros y ii) cuáles son diastereómeros. *c*) ¿La rotación alrededor del enlace C—C alterará las configuraciones? ◀



a)

	I	II	III	IV
C^2	*S*	*R*	*S*	*R*
C^3	*S*	*S*	*R*	*R*

b) i) I y IV; II y III. ii) I y IV diastereoméricos con II y III; II y III diastereoméricos con I y IV.
c) No.

Problema 5.18 Compare las propiedades físicas y químicas de *a*) enantiómeros, *b*) un enantiómero y su forma racémica y *c*) diastereómeros. ◀

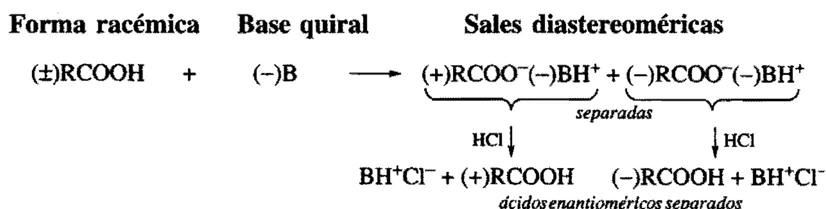
a) Con excepción de la rotación de la luz polarizada en un plano, los enantiómeros tienen propiedades físicas idénticas como, por ejemplo, punto de ebullición, punto de fusión, solubilidad. Sus propiedades químicas son las *mismas* hacia los reactivos *aquirales*, solventes y condiciones. Hacia los reactivos *quirales*, solventes y catalizadores, los enantiómeros reaccionan a velocidades *diferentes*. Los estados de transición producidos a partir del reactante quiral y los enantiómeros individuales son diastereoméricos y, por consiguiente, tienen energías diferentes; los valores de $\Delta H^{\ddagger}$ son distintos, así como también las velocidades de reacción.

b) Los enantiómeros son ópticamente activos; la forma racémica es ópticamente inactiva. Las demás propiedades físicas Ide un enantiómero y su forma racémica pueden diferir, dependiendo de la forma racémica. Las propiedades químicas son las *mismas* hacia los reactivos *aquirales*, pero a velocidades *diferentes* hacia los reactivos *quirales*.

c) Los diastereómeros tienen propiedades físicas diferentes, lo mismo que propiedades químicas distintas ante los reactivos quirales y aquirales. Las velocidades son diferentes y los productos pueden ser distintos.

Problema 5.19 ¿Cómo se pueden utilizar las diferencias en las solubilidades de los diastereómeros para resolver una forma racémica en enantiómeros individuales? ◀

La reacción de una forma racémica con un reactivo quiral, por ejemplo, un ácido racémico (±) con una base (–), produce dos sales diastereoméricas (+)(–) y (–)(–) con solubilidades diferentes. Estas sales se pueden separar mediante cristalización fraccionada, y luego cada sal se trata con un ácido fuerte (HCl) que libera el ácido orgánico enantiomérico. Esto se muestra de manera esquemática:

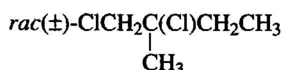


Las bases quirales que se utilizan con más frecuencia son los alcaloides ópticamente activos de ocurrencia natural como la estricnina, la brucina y la quinina. De manera similar, las bases racémicas orgánicas se resuelven con los ácidos orgánicos ópticamente activos, de ocurrencia natural, como el ácido tartárico.

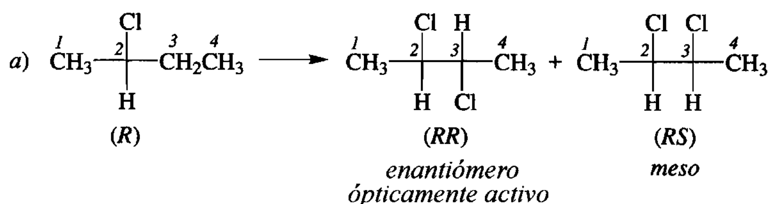
5.5 SÍNTESIS Y ACTIVIDAD ÓPTICA

1. Los reactantes ópticamente inactivos con catalizadores o solventes aquirales dan como resultado productos ópticamente inactivos. Con un catalizador quiral, como por ejemplo una enzima, cualquier producto quiral será ópticamente activo.
2. Un segundo centro quiral generado en un compuesto quiral puede no tener igual oportunidad para las configuraciones *R* y *S*; usualmente *no* se obtiene una mezcla 50:50 de diastereómeros.
3. El reemplazo de un átomo o de un grupo en un centro quiral se puede presentar con la conservación o la inversión de la configuración, o con una mezcla de las dos (racemización completa o parcial), dependiendo del mecanismo de la reacción.

Problema 5.20 *a)* ¿Cuáles son los dos productos que se obtienen cuando se trata con cloro el C^3 del (R)-2-clorobutano? *b)* ¿Estos diastereómeros se forman en cantidades iguales? *c)* En términos del mecanismo tenga en cuenta que



se obtiene cuando se trata con cloro el (R)-$ClCH_2$-$\overset{*}{C}H(CH_3)CH_2CH_3$ ◀



En los productos, el C^2 conserva la configuración *R* ya que ninguno de sus enlaces se rompe y no hay cambio en la prioridad. La configuración en el C^3, el nuevo centro quiral recién creado, puede ser *R* o *S*. Como resultado, se forman dos diastereómeros, el enantiómero *RR* ópticamente activo y el compuesto *meso RS*, ópticamente inactivo.

b) No. Los números de moléculas con las configuraciones *R* y *S* en C^3 no son iguales. Esto se debe a que la presencia del C^2-estereocentro causa una probabilidad de ataque desigual en las caras del C^3. Las caras que dan lugar a diastereómeros cuando son atacadas por un cuarto ligando son **caras diastereotópicas**.

c) El retiro del H del C quiral libera el radical libre aquiral $ClCH_2C(CH_3)CH_2CH$. Como el radical en el problema 5.21, él reacciona con el Cl_2 para dar una forma racémica.

El C^3 del 2-clorobutano del tipo general RCH_2R', que se convierte en quiral cuando uno de sus H es reemplazado por otro ligando, se conoce como **proquiral**.

Problema 5.21 Responda Verdadero o Falso a cada uno de los siguientes enunciados y explique su decisión. *a)* Existen dos clases amplias de estereoisómeros. *b)* Las moléculas aquirales no pueden poseer centros quirales. *c)* Una reacción catalizada por una enzima siempre da un producto ópticamente activo. *d)* La racemización de un enantiómero debe resultar en el rompimiento de por lo menos un enlace en el centro quiral. *e)* Un intento de resolución puede distinguir un racemato de un compuesto *meso*. ◀

a) Verdadero: enantiómeros y diastereómeros.
b) Falso: los compuestos *meso* son aquirales, aunque poseen centros quirales.
c) Falso: el producto podría ser aquiral.
d) Verdadero: la configuración podría cambiarse solamente mediante el rompimiento de un enlace.

e) Verdadero: un racemato puede resolverse pero un compuesto *meso* no, porque no está conformado por enantiómeros.

Problema 5.22 En la figura 4-4 se presenta la relación estereoquímica entre *a)* las dos conformaciones de izquierda (*gauche*) y *b)* la conformación *anti* y la conformación de izquierda. ◀

a) Son estereómeros porque tienen las mismas fórmulas estructurales pero diferentes ordenamientos espaciales. Sin embargo, puesto que rápidamente se transforman el uno en el otro o se interconvierten mediante la rotación alrededor de un enlace σ, no son esterómeros *configuraciónales* típicos, aislables; en lugar de ello son **estereómeros conformacionales**. Las dos formas *de gauche* o de izquierda no son imágenes de espejo que se puedan superponer; son **enantiómeros conformacionales**.

b) Son **diastereómeros conformacionales** porque son estereómeros pero no imágenes de espejo.

Los estereómeros configuracionales difieren de los conformacionales en que se interconvierten solamente por rompimiento y formación de enlaces químicos. La energía necesaria para estos cambios es del orden de 200 kJ/mol a 600 kJ/mol, que es lo suficientemente grande para permitir su aislamiento y es mucho mayor que la energía necesaria para la interconversión de las conformaciones.

Problemas complementarios

Problema 5.23 *a)* ¿Cuál es la condición necesaria y suficiente para la existencia de enantiómeros? *b)* ¿Cuál es la condición necesaria y suficiente para medir la actividad óptica? *c)* ¿Las formas racémicas son todas sustancias ópticamente activas con átomos quirales y que se pueden resolver? *d)* Son posibles los enantiómeros en moléculas que no tengan átomos de carbono quiral? *e)* ¿Un carbono proquiral puede ser primario o terciario? *f)* ¿Pueden resolverse siempre los enantiómeros conformacionales? ◀

a) La quiralidad en moléculas que tengan imágenes invertidas que no se puedan sobreponer. *b)* Exceso de un enantiómero y una rotación específica bastante grande para medirla. *c)* No. Las formas racémicas no son ópticamente activas pero se pueden resolver. Los compuestos *meso* son inactivos y no se pueden resolver. *d)* Sí. La presencia de un átomo quiral es una condición suficiente pero no necesaria para la enantomería. Por ejemplo, los alenos disustituidos en forma apropiada no tienen ningún plano o centro de simetría y son moléculas quirales aunque no tengan C quirales:



un aleno quiral
(enantiómeros que no se pueden superponer)

e) No. Al reemplazar uno de los H del grupo σ 1° CH_3 por un grupo X se produciría un grupo aquiral $-CH_2X$. Para que un grupo CH_3 3° sea quiral cuando el H se reemplaza con X, ya tendría que ser quiral cuando se enlaza al H. *f)* Sí. Hay moléculas que tienen una gran entalpía de activación para girar alrededor de un enlace σ debido a un severo impedimento estérico. Como ejemplo están los bifenilos apropiadamente sustituidos, por ejemplo, 2,2′-dibromo-6,6′-dinitrobifenilo, figura 5-5. Los cuatro sustituyentes voluminosos evitan que los dos anillos planos se encuentren en el mismo plano, un requerimiento para la rotación libre.

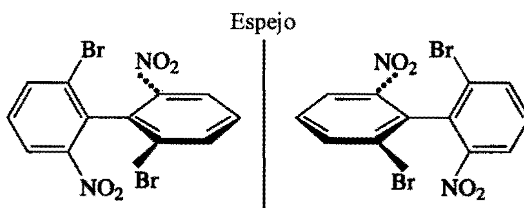
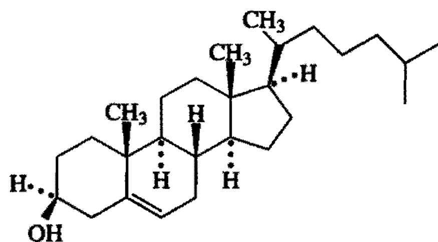
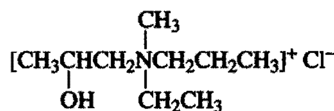
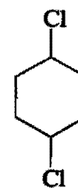


Fig. 5-5

Problema 5.24 Seleccione los átomos quirales en cada uno de los siguientes compuestos: ◀



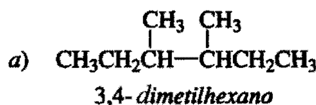




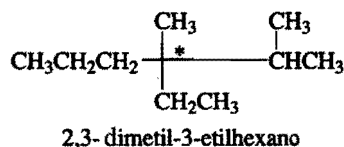
Colesterol *a)* — *sal de amonio cuaternario* *b)* — 1,4-diclorociclohexano *c)*

a) Hay ocho C quirales: tres unidos a un grupo CH_3, cuatro unidos a un H solo y un C unido a un OH. *b)* Como el N está enlazado con cuatro grupos diferentes, es un centro quiral, como lo es el C enlazado al OH. *c)* No existen átomos quirales en esta molécula. Los dos lados del anillo —CH_2CH_2— que unen los C enlazados a los Cl son los mismos; por consiguiente, ninguno de los C enlazados a los Cl es quiral.

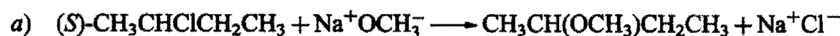
Problema 5.25 Dé ejemplos de *a)* un alcano *meso* que tiene la fórmula molecular C_8H_{18} y *b)* el alcano más simple con un C cuaternario quiral. Dé el nombre de cada compuesto. ◀

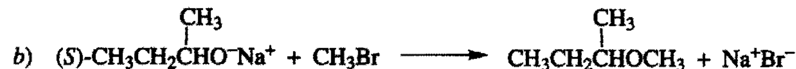


b) El C quiral en este alcano tiene que estar unido a los cuatro grupos alquilo más simples, los cuales son CH_3–, CH_3CH_2–, $CH_3CH_2CH_2$– y $(CH_3)_2CH$–, y el compuesto es



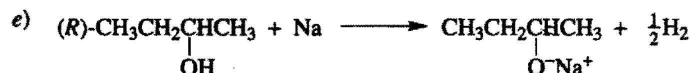
Problema 5.26 En ocasiones, las configuraciones relativas de átomos quirales se establecen utilizando reacciones en donde no hay cambio en la configuración porque no se rompe ninguno de los enlaces con el átomo quiral. ¿Cuáles de las siguientes reacciones se pueden emplear para establecer las configuraciones relativas? ◀











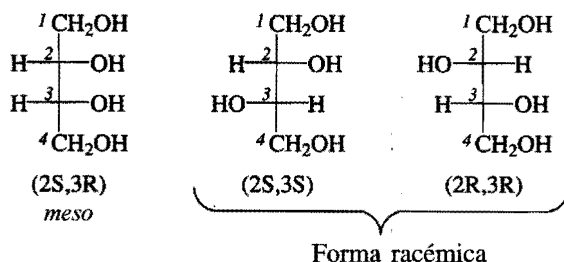
b) y *e)*. Las demás implican el rompimiento de enlaces con el C quiral.

Problema 5.27 Explique la desaparición de la actividad óptica observada cuando (*R*)-2-butanol se deja en reposo en un medio acuoso H_2SO_4 y cuando (*S*)-2-yodooctano se trata con solución acuosa, KI. ◀

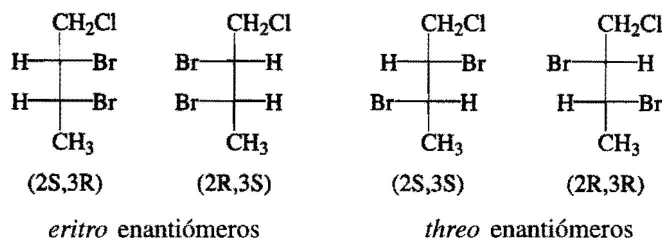
Los compuestos ópticamente activos se vuelven inactivos si pierden su quiralidad debido a que el centro quiral ya no cuenta con cuatro grupos diferentes, o si estos sufren racemización. En las dos reacciones citadas, el C se mantiene quiral y debe concluirse que en ambas reacciones se presenta la racemización.

Problema 5.28 Para los siguientes compuestos escriba las fórmulas de proyección de todos los estereoisómeros e indique sus especificaciones *R,S*, la actividad óptica (cuando se presente) y los compuestos *meso*: *a*) 1,2,3,4-tetrahidroxibutano; *b*) 1-cloro-2,3-dibromobutano; *c*) 2,4-diyodopentano; *d*) 2,3,4-tribromohexano; *e*) 2,3,4-tribromopentano. ◀

a) $HOCH_2\overset{*}{C}HOH\overset{*}{C}HOHCH_2OH$, con dos C quirales similares, tiene una forma *meso* y dos enantiómeros ópticamente activos.

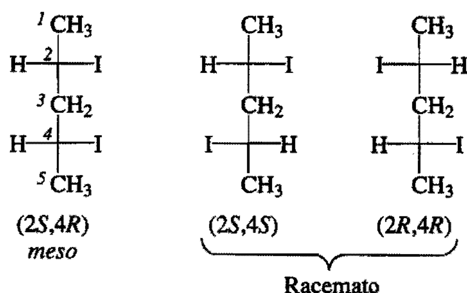


b) $ClCH_2\overset{*}{C}HBr\overset{*}{C}HBrCH_3$ tiene dos C quirales diferentes. Existen cuatro (2^2) enantiómeros ópticamente activos.

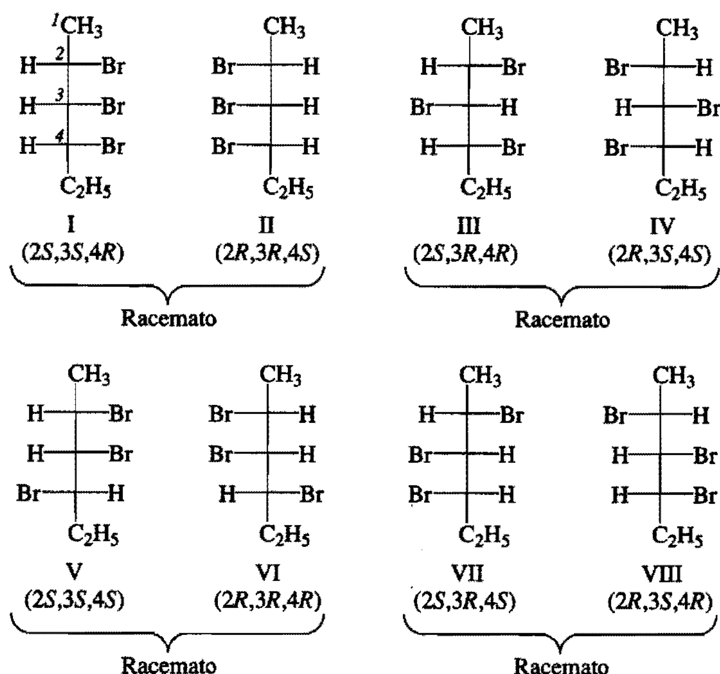


Los dos conjuntos de diastereómeros se diferencian por el prefijo *eritro* para el conjunto en donde están eclipsados, por lo menos, dos sustitutos idénticos o similares en el C quiral. El otro conjunto se conoce como *threo*.

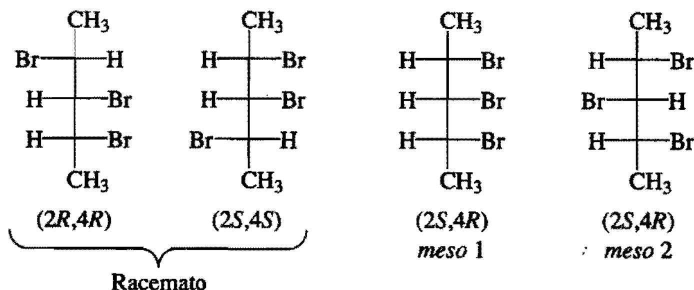
c) $CH_3\overset{*}{C}HICH_2\overset{*}{C}HICH_3$ tiene dos C quirales similares, C^2 y C^4, separados por un grupo CH_2. Hay dos enantiómeros que comprenden un par (±) y un compuesto *meso*.



d) Con tres C quirales diferentes en $CH_3\overset{*}{C}HBr\overset{*}{C}HBr\overset{*}{C}HBrCH_2CH_3$, ,existen ocho ($2^3$) enantiómeros y cuatro formas racémicas.



e) $\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}^*HBr\overset{3}{C}HBr\overset{4}{C}^*HBr\overset{5}{C}H_3$ tiene dos átomos quirales similares (C^2 y C^4). Hay dos enantiómeros en donde las configuraciones de C^2 y C^4 son las mismas, *RR* o *SS*. Cuando C^2 y C^4 tienen configuraciones diferentes, una *R* y una *S*, el C^3 se convierte en un estereocentro y hay dos formas *meso*.



Problema 5.29 La rotación específica de (*R*)-(–)-2-bromooctano es –36°. ¿Cuál es la composición porcentual de una mezcla de enantiómeros de 2-bromooctano cuya rotación es +18°? ◀

Sea x = a la fracción molar de *R*, $1 - x$ = a la fracción molar de *S*.

$$x(-36°) + (1 - x)(36°) = 18° \quad \text{o} \quad x = \tfrac{1}{4}$$

La mezcla tiene 25% de *R* y 75% de *S*; es 50% racémica y 50% *S*.

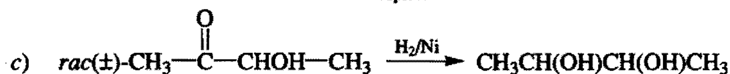
Problema 5.30 Determine el rendimiento de productos estereoisoméricos y la actividad óptica de la mezcla de productos, formada a partir de la cloración de una mezcla racémica de 2-clorobutano, para obtener 2,3-diclorobutano ◀

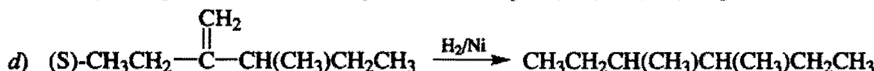
El (*S*)-2-clorobutano, que comprende 50% de la mezcla racémica, produce 35.5% del producto *meso* (*SR*) y 14.5% del enantiómero *RR*. El enantiómero *R* produce 35.5% de productos *meso* y 14.5% de productos *RR*. El resultado total del producto *meso* es 71% y la combinación de 14.5% de *RR* y 14.5% de *SS* produce 29% de producto racémico. La mezcla total de la reacción es ópticamente inactiva. Este resultado confirma la generalización de que materiales iniciales ópticamente inactivos, reactivos y solventes siempre conducen a productos ópticamente inactivos.

Problema 5.31 Para las siguientes reacciones dé el número de estereoisómeros que están aislados, sus configuraciones *R,S* y sus actividades ópticas. Utilice las proyecciones Fischer.



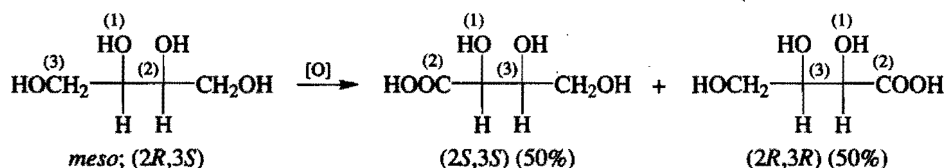




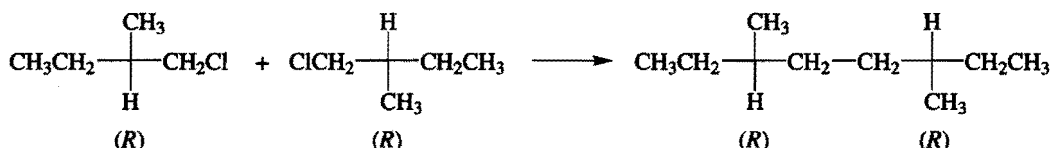


◀

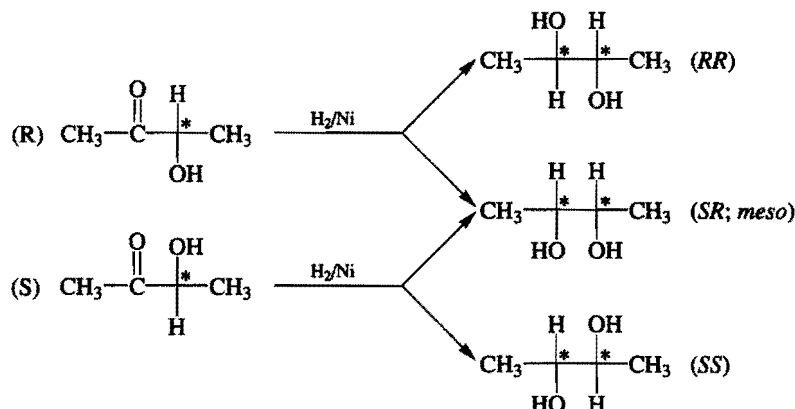
a) Este alcohol *meso* se oxida en cualquiera de los dos extremos CH_2OH para producir una forma racémica ópticamente inactiva. El C quiral junto al C oxidado sufre un cambio en el orden de prioridad; el CH_2OH (3) pasa a COOH (2). Por tanto, si este C es *R* en el reactante, se convierte en *S* en el producto; si *S* pasa a *R*



b) El reemplazo del Cl por el grupo isopentilo no cambia las prioridades de los grupos en el C quiral. Hay un producto ópticamente activo cuyos dos C quirales tienen configuraciones *R*.

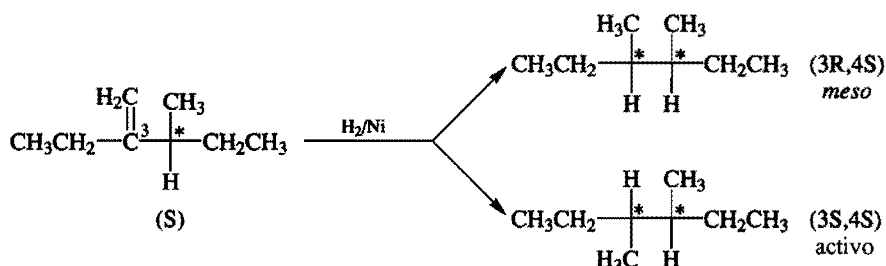


c) Esta reducción genera un segundo centro quiral.

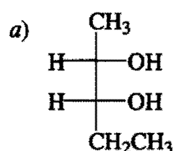


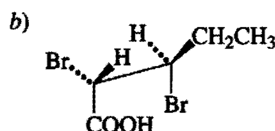
Los enantiómeros *RR* y *SS* se forman en cantidades iguales para dar una forma racémica. Las formas *meso* y racémica se encuentran en diferente cantidad.

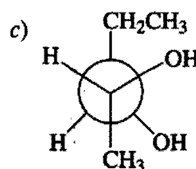
d) La reducción del doble enlace convierte a C^3 en quiral. La reducción ocurre sobre ambas caras del enlace plano π para formar moléculas con configuración *R* y moléculas con configuración *S* en C^3. Estas se encuentran en cantidades diferentes debido a que el C quiral adyacente tiene una configuración *S*. Como en el producto ambos átomos quirales son estructuralmente idénticos, los productos tienen una estructura *meso* (*RS*) y un diastereómero ópticamente activo (*SS*).



Problema 5.32 Determine si los compuestos siguientes son estructuras *eritro* o *threo*.

a) 

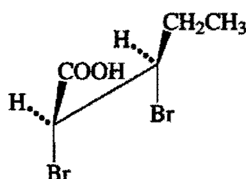
b) 

c) 

◀

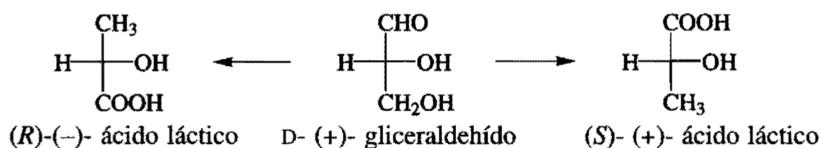
a) *Eritro* (*véase* el problema 5.28).

b) *Eritro*; es mejor examinar conformaciones eclipsadas. Si cualquiera de los C quirales rota 120° con respecto a una conformación eclipsada para los dos Br, los H también se eclipsan.



c) *Threo*; una rotación de 60° de uno de los C quirales eclipsa los H pero no los OH.

Problema 5.33 El gliceraldehído puede convertirse en ácido láctico a través de las dos rutas que se indican a continuación. Estos resultados revelan una ambigüedad en la asignación de la configuración D,L relativa. Explique las razones.

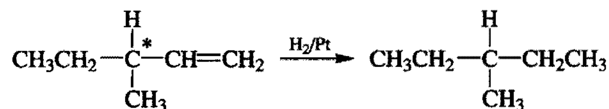


◀

En ninguna de las rutas hay un cambio en los enlaces con el C quiral. En apariencia, ambos ácidos lácticos deben tener la configuración D, ya que el gliceraldehído original era D. Sin embargo, como el CH_3 y los grupos COOH se intercambian, los dos ácidos lácticos deben ser enantiómeros. De hecho, uno es (+) y el otro es (–). Esto muestra que para la asignación sin ambigüedad de D o L, es necesario especificar las reacciones en el cambio químico. Debido a esa ambigüedad, se utiliza *R,S*. El (+) ácido láctico es *S*, el (–) enantiómero es *R*.

Problema 5.34 Deduzca la fórmula estructural para un alqueno ópticamente activo, C_6H_{12} que reacciona con el H_2 para formar un alcano ópticamente inactivo, C_6H_{14}. ◀

El alqueno tiene un grupo unido al C quiral que debe reaccionar con el H_2 para formar un grupo idéntico a otro que ya está unido, produciendo una pérdida de quiralidad.



CAPÍTULO 6

Alquenos

6.1 NOMENCLATURA Y ESTRUCTURA

Los **alquenos** (**olefinas**) contienen el grupo funcional

$$>C=C< \quad \textit{un doble enlace}$$

y tienen la fórmula general C_nH_{2n}. Estos hidrocarburos **insaturados** son isómeros con los **cicloalcanos** saturados.

$CH_3CH{=}CH_2$ — C_3H_6 — H_2C—CH_2 (anillo con CH_2)

Propileno (propeno) — Ciclopropano

En el sistema IUPAC, a la cadena continua más larga de C *que contiene el doble enlace* se le asigna el nombre del alcano correspondiente, con el sufijo cambiado de *–ano* a *–eno*. La cadena se numera de modo que la posición del doble enlace se establece asignando el número más bajo posible al primer C con doble enlace.

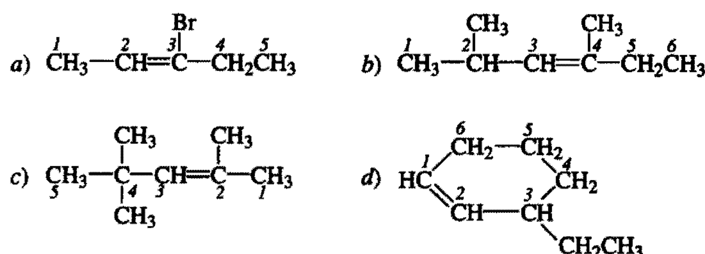
$CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_3$ — 2-hexeno

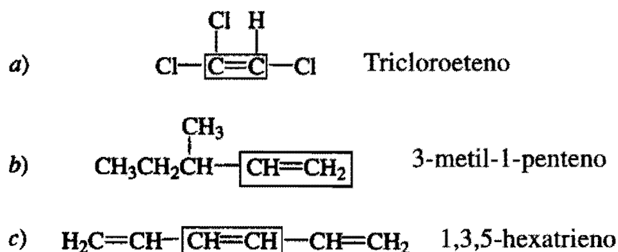
$CH_3{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CHCH_3$ — 2-metil-2-buteno

$CH_3CH_2{-}\overset{{}^{1}CH_2={}^{2}CH}{\overset{|}{\underset{3}{C}}}H\overset{4}{C}H_2\overset{5}{C}H_2\overset{6}{C}H_3$ — 3-etil-1-hexeno

Unos pocos grupos insaturados importantes que tienen nombres comunes son $H_2C{=}CH{-}$ (vinil), $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}$ (alil) y $CH_3CH{=}CH{-}$ (propenil).

Problema 6.1 Escriba las fórmulas estructurales para *a*) 3-bromo-2-penteno, *b*) 2,4-dimetil-3-hexeno, *c*) 2,4,4-trimetil-2-penteno, *d*) 3-etilciclohexeno. ◀





Problema 6.2 Indique la fórmula estructural y el nombre de la IUPAC para *a*) tricloroetileno, *b*) *sec*-butiletileno, *c*) *sym*-diviniletileno. ◀

Los alquenos también se nombran como derivados del etileno. La unidad del etileno aparece en el recuadro.

a) Cl—[C(Cl)=C(H)]—Cl Tricloroeteno

b) $CH_3CH_2CH(CH_3)$—[CH=CH_2] 3-metil-1-penteno

c) H_2C=CH—[CH=CH]—CH=CH_2 1,3,5-hexatrieno

6.2 ISOMERÍA GEOMÉTRICA (*cis-trans*)

El enlace C=C está formado por un enlace σ y un enlace π. El enlace π está en un plano que forma ángulos rectos con el plano de los enlaces simples de cada C (figura 6-1). El enlace π es más débil y más reactivo que el enlace σ. La reactividad del enlace π imparte la propiedad de insaturación a los alquenos; por consiguiente, los alquenos sufren reacciones de adición. El enlace π evita la libre rotación alrededor del enlace C=C y, por tanto, un alqueno con dos sustituyentes diferentes en cada C con doble enlace tiene isómeros geométricos. Por ejemplo, hay dos 2-butenos:

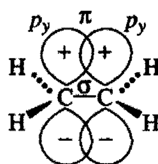
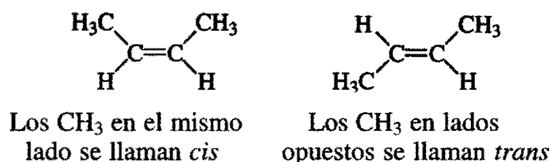


Fig. 6-1



Los CH_3 en el mismo lado se llaman *cis*   Los CH_3 en lados opuestos se llaman *trans*

Los isómeros geométricos (*cis-trans*) son estereoisómeros debido a que difieren solamente en el ordenamiento espacial de los grupos. Son diastereómeros y tienen diferentes propiedades físicas (punto de fusión, punto de ebullición, etc.).

En lugar de *los términos cis-trans*, se utiliza la letra *Z* si los sustituyentes con prioridad más alta (sección 5.3) en cada C están en el mismo lado del doble enlace. La letra *E* se utiliza si están en lados opuestos.

Problema 6.3 Establezca *a)* la geometría del etileno, $H_2C{=}CH_2$; *b)* las longitudes relativas al enlace de C a C en el etileno y el etano; *c)* las longitudes relativas del enlace C—H y la fuerza de enlace en el etileno y el etano; *d)* las fuerzas relativas al enlace de C—C y C=C. ◀

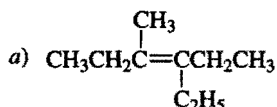
a) Todos los C en el etileno (eteno) utilizan el orbital híbrido sp^2 (figura 2-8) para formar enlaces trigonales σ. Los cinco enlaces σ (cuatro de C—H y uno de C—C) deben estar en el mismo plano; el etileno es una molécula **planar**. Todos los ángulos de enlace tienen aproximadamente 120°.

b) Los átomos C=C, que tienen cuatro electrones entre ellos, están más cerca entre sí que los átomos C—C, los cuales están separados solamente por dos electrones. Por tanto, la longitud de los C=C (0.134 nm) es menor que la longitud de C—C (0.154 nm).

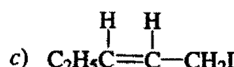
c) Cuanto más carácter *s* utilice el C en el orbital híbrido para formar un enlace σ, tanto más cercanos están los electrones al núcleo y más corto es el enlace σ. Por consiguiente, la longitud de enlace de C—H en el etileno (0.108 nm) es menor que la longitud en el etano (0.110 nm). El enlace más corto también es el más fuerte.

d) Como se requiere más energía para romper dos enlaces que para romper uno, la energía de enlace de C=C en el etileno (611 kJ/mol) es mayor que la de C—C en el etano (348 kJ/mol). Sin embargo, observe que la energía de enlace del doble enlace es menos de dos veces la del enlace simple. Esto se debe a que es más fácil romper un enlace π que un enlace σ.

Problema 6.4 ¿Cuáles de los siguientes alquenos presentan isomería geométrica? Escriba las fórmulas estructurales y los nombres para los isómeros.

a) 

b) 

c) 

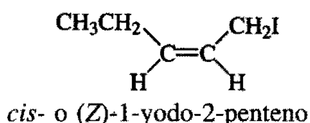


◀

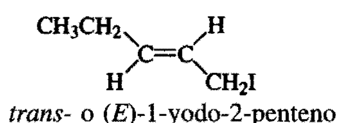
a) No hay isómeros geométricos porque un C con doble enlace tiene dos grupos C_2H_5.

b) No hay isómeros geométricos; un C con doble enlace tiene dos H.

c) Tiene isómeros geométricos porque cada C con doble enlace tiene dos sustituyentes diferentes:

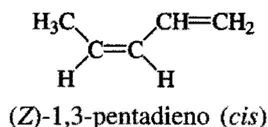


cis- o (*Z*)-1-yodo-2-penteno

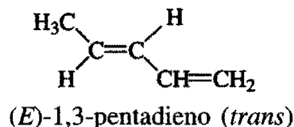


trans- o (*E*)-1-yodo-2-penteno

d) Hay dos isómeros geométricos porque uno de los enlaces dobles tiene dos sustituyentes diferentes.

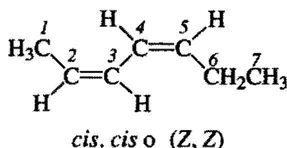


(*Z*)-1,3-pentadieno (*cis*)

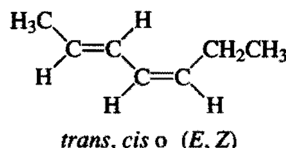


(*E*)-1,3-pentadieno (*trans*)

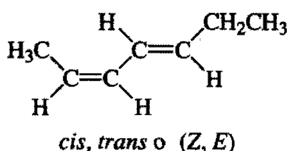
e) Ambos enlaces dobles cumplen con las condiciones para isómeros geométricos y hay cuatro diastereómeros del 2,4-heptadieno.



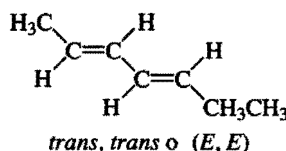
cis, cis o (*Z, Z*)



trans, cis o (*E, Z*)



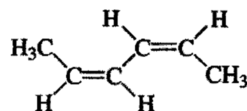
cis, trans o (*Z, E*)



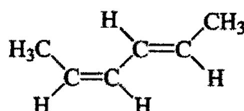
trans, trans o (*E, E*)

Observe que *cis* y *trans*, y *E* y *Z* se presentan en el *mismo orden* en que se *numeran* los *enlaces*.

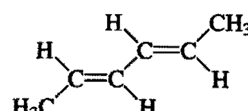
f) Ahora solamente hay tres isómeros porque las geometrías *cis-trans* y *trans-cis* son idénticas.



cis, cis-2,4-hexadieno o (*Z,Z*)-2,4-hexadieno

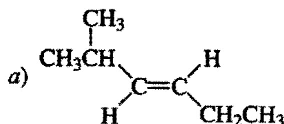


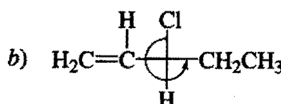
cis, trans-2,4-hexadieno o (*Z, E*)-2,4-hexadieno

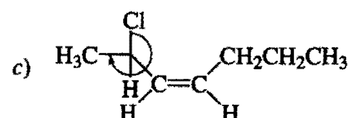


trans, trans-2,4-hexadieno o (*E, E*)-2,4-hexadieno

Problema 6.5 Escriba las fórmulas estructurales para *a)* (*E*)-2-metil-3-hexeno (*trans*); *b)* (*S*)-3-cloro-1-penteno; *c)* (*R*),(*Z*)-2-cloro-3-hepteno (*cis*). ◀

a)


b)


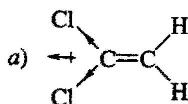
c)


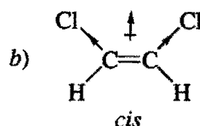
Problema 6.6 ¿Cómo se comparan el punto de ebullición y la solubilidad de los alcanos con el punto de ebullición y la solubilidad de los alquenos? ◀

Alcanos y alquenos son compuestos no polares cuyas estructuras tienen pesos moleculares idénticos. El punto de ebullición de los alquenos está cerca al de los alcanos y de manera similar se incrementa 20° por cada átomo de C. Unos y otros son solubles en solventes no polares e insolubles en agua, excepto que los alquenos con peso molecular más bajo son ligeramente más solubles en agua debido a la atracción entre el enlace π y el H_2O.

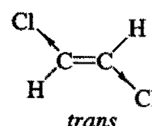
Problema 6.7 Muestre la dirección de los dipolos con enlace individual y del dipolo neto de la molécula para *a)* 1,1-dicloroetileno, *b)* *cis-* y *trans*-1,2-dicloroetileno. ◀

Los dipolos individuales se muestran mediante flechas en los enlaces entre C y Cl. El dipolo neto para la molécula está representado mediante una flecha que bisecta el ángulo entre los dos Cl. Los dipolos de C—H son insignificantes y se descartan.

a)


b)


cis



trans

En el isómero *trans* los momentos de C—Cl son iguales pero se encuentran en direcciones opuestas; estos momentos se cancelan y el isómero *trans* tiene un momento dipolar cero.

Problema 6.8 ¿Cómo se pueden utilizar los calores de la combustión para comparar las diferencias en la estabilidad de los isómeros geométricos de alquenos? ◀

La estabilidad termodinámica de los hidrocarburos isoméricos se determina por la combustión de estos para producir CO_2 y H_2O, y comparando el calor emitido por mol ($-\Delta H$ de combustión). El isómero más estable tiene el valor ($-\Delta H$) más pequeño. Los alquenos *trans* tienen los valores más pequeños y por consiguiente son más estables que los isómeros *cis*. Esto se apoya en la conversión exotérmica (ΔH negativo) de los isómeros *cis* a isómeros *trans* mediante luz ultravioleta y algunos reactivos químicos.

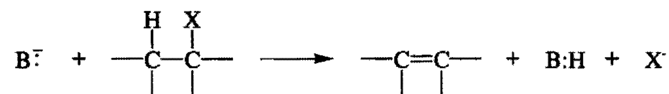
El isómero *cis* tiene energía más alta debido a que existe una repulsión mayor entre sus grupos alquilo situados al mismo lado del doble enlace que entre un grupo alquilo y un H en el isómero *trans*. Estas repulsiones son mayores con grupos alquilo más grandes, lo cual produce diferencias de energía mayores entre los isómeros geométricos.

6.3 PREPARACIÓN DE ALQUENOS

1. 1,2-eliminaciones

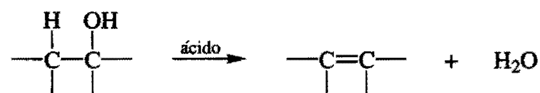
También se conocen como **eliminaciones β** y constituyen el principal método de laboratorio mediante el cual se retiran dos átomos o grupos de átomos de C adyacentes enlazados.

a) Deshidrohalogenación

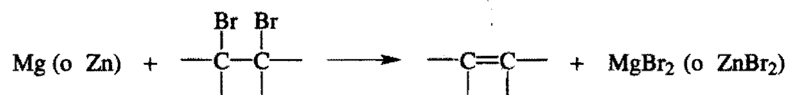


El KOH en etanol se utiliza con mayor frecuencia como la fuente de la base $B:^-$ que, entonces, es principalmente $C_2H_5O^-$.

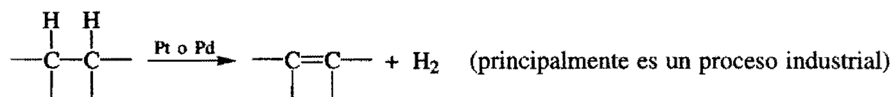
b) Deshidratación



c) Deshalogenación



d) Deshidrogenación



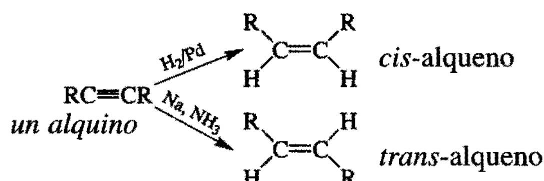
El cracking (sección 4.4) de los hidrocarburos de petróleo es la fuente de los alquenos comerciales.

En la deshidratación y la deshidrohalogenación, el orden preferencial para remover un H es 3° > 2° > 1° (**regla de Saytzeff**). Podemos decir que "el pobre se hace más pobre", los más débiles se reemplazan primero. Este orden se obtiene debido a que cuantos más R haya en el grupo C═C, tanto más estable es el alqueno. La estabilidad de los alquenos en orden decreciente de sustitución por el R es



$$R_2C{=}CR_2 > R_2C{=}CRH > R_2C{=}CH_2, \qquad RCH{=}CHR > RCH{=}CH_2 > CH_2{=}CH_2$$

2. Reducción parcial de alquinos



Estas reacciones, que solamente producen uno de dos estereómeros posibles, se conocen como **estereoselectivas**. En este caso, más específicamente se conocen como **diastereoselectivas** porque los estereómeros son diastereómeros.

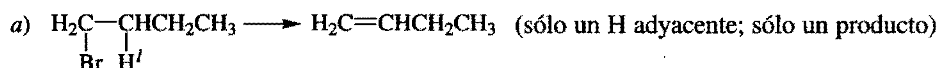
Problema 6.9 *a)* ¿Cómo afecta la mayor entalpía del *cis*-2-buteno frente al *trans*-2-buteno, la proporción de los isómeros formados durante la deshidrohalogenación del 2-clorobutano? *b)* ¿De qué manera el reemplazo de los grupos CH_3 del 2-clorobutano por grupos *t*-butilo para dar $CH_3C(CH_3)_2CH_2CHClC(CH_3)_2CH_3$ altera la distribución de los isómeros geométricos del alqueno? ◀

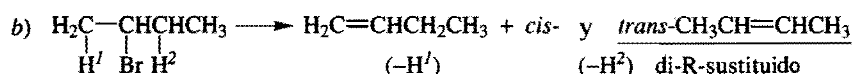
a) Los estados de transición para la formación de los isómeros geométricos reflejan las estabilidades relativas de los isómeros. La mayor repulsión entre los CH_3 cercanos en estados de transición (ET) como el a *cis*-, hace que este estado de transición tenga una entalpía de activación mayor ($\Delta H^{\ddagger}$) que los estado de transición como el *trans*. En consecuencia, predomina el isómero *trans*.

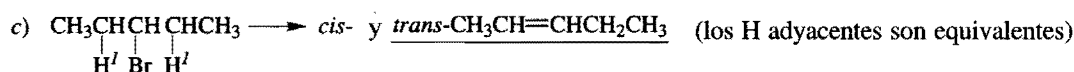
b) La repulsión de los grupos *t*-butilo más voluminosos produce un aumento sustancial en el $\Delta H^{\ddagger}$ del estado de transición similar a *cis*-, y el isómero *trans* prácticamente es el único producto.

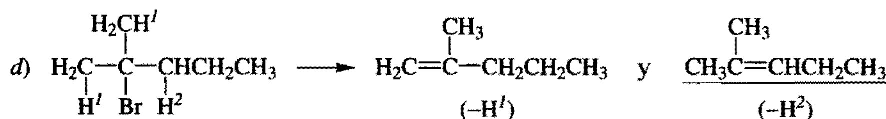
Problema 6.10 Escriba las fórmulas estructurales para los alquenos formados en la deshidrobromación de los siguientes bromuros de alquilo y subraye el producto principal en cada reacción: *a*) 1-bromobutano, *b*) 2-bromobutano, *c*) 3-bromopentano, *d*) 2-bromo-2-metilpentano, *e*) 3-bromo-2-metilpentano, *f*) 3-bromo-2,3-dimetilpenano. ◀

El Br se remueve con un átomo de un C adyacente.

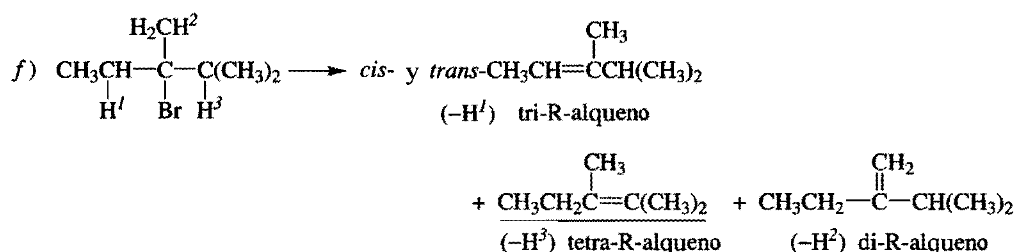
a) 

b) 

c) 

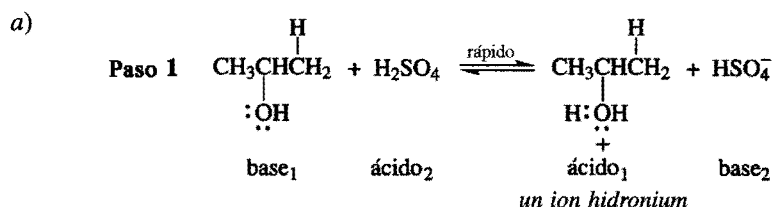
d) 

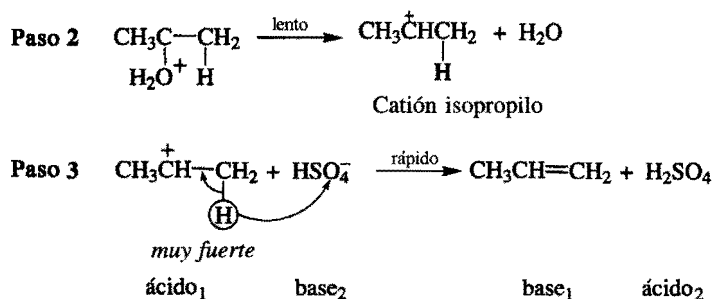
e) 

f) 

Problema 6.11 *a)* Sugiera un mecanismo para la deshidratación del $CH_3CHOHCH_3$ que proceda a través de un carbocatión intermedio. Asigne un rol catalítico al ácido y no olvide que el O en el ROH es un sitio básico como el O en el H_2O. *b)* Seleccione el paso lento que determina la velocidad y justifique su elección. *c)* Utilice los estados de transición para explicar el orden de reactividad de ROH: 3° > 2° > 1°. ◀

a)





En lugar del HSO_4^-, una molécula de alcohol podría actuar como la base en el paso 3 para producir ROH_2^+.

b) La formación del carbocatión, paso 2, es el paso lento porque es una heterólisis que conduce a un carbocatión con energía muy alta, que posee un C deficiente en electrones.

c) El orden de reactividad de los alcoholes refleja el orden de estabilidad del carbocatión incipiente (3° > 2° > 1°) en el estado de transición del paso 2, el paso que determina la velocidad (*véase* la figura 6-2).

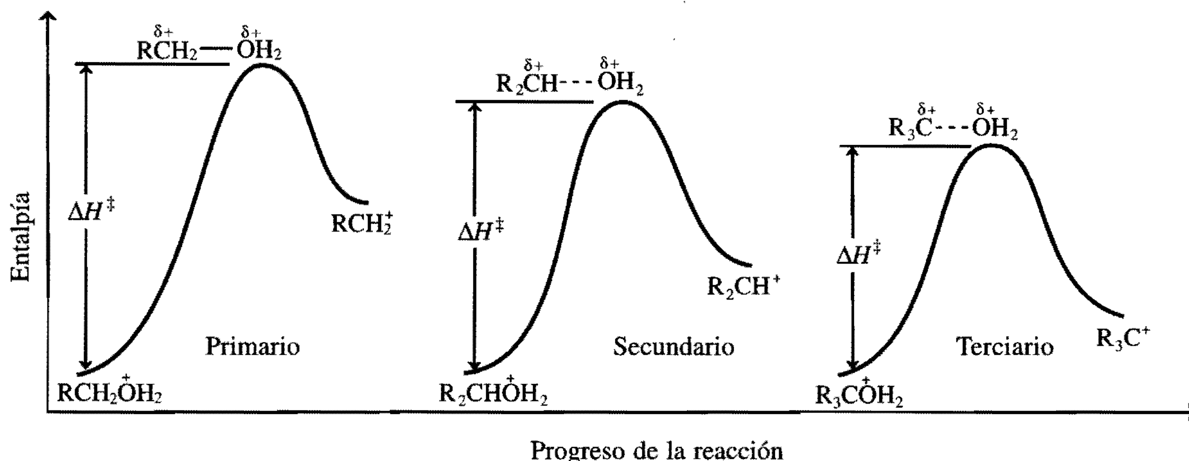
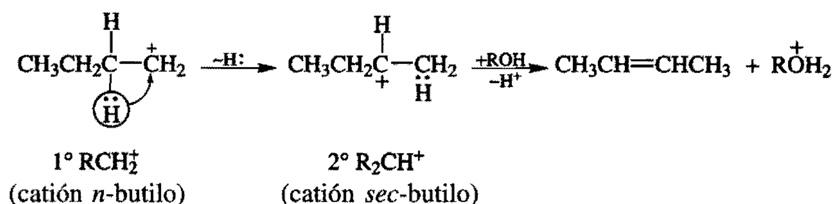


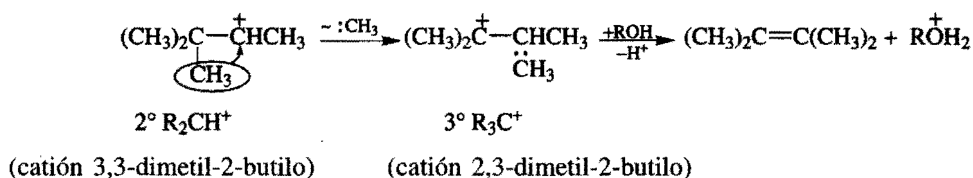
Fig. 6-2

Problema 6.12 Explique el hecho de que la deshidratación de *a)* $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ principalmente produce $CH_3CH{=}CHCH_3$ en lugar de $CH_3CH_2CH{=}CH_2$; *b)* $(CH_3)_3CCHOHCH_3$ principalmente produce $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$.◀

a) El carbocatión (R^+) formado en una reacción como la del paso 2 en el problema 6.11 *a)* es primario y se reorganiza en un R_2CH^+ secundario más estable mediante un **desplazamiento del hidruro** (se indica como ~H:; el H emigra con su par de electrones de enlace).

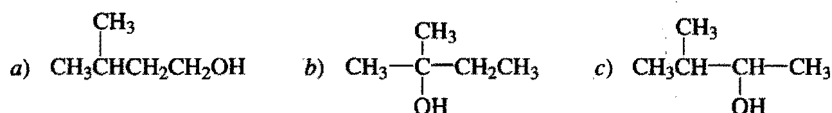


b) El R_2CH^+ secundario formado sufre un corrimiento del metanuro (~:CH_3) para formar el R_3C^+ terciario que es más estable.



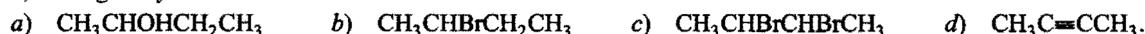
Los carbocationes siempre buscan reorganizarse, en especial cuando la reorganización conduce a un carbocatión más estable. El grupo alquilo en realidad puede comenzar a emigrar cuando el grupo saliente (por ejemplo, H_2O) se está retirando, e inclusive antes que el catión se haya formado completamente.

Problema 6.13 Asigne los números desde 1 para el MENOR hasta 3 para el MAYOR, para indicar la facilidad relativa de deshidratación, y justifique sus elecciones.

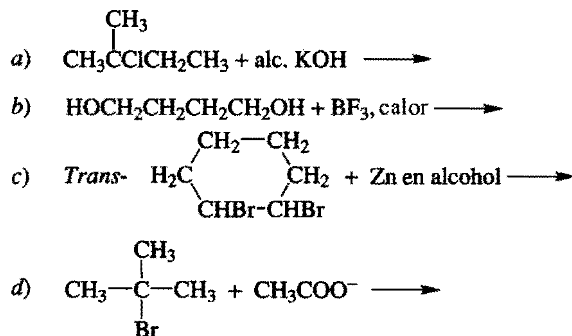


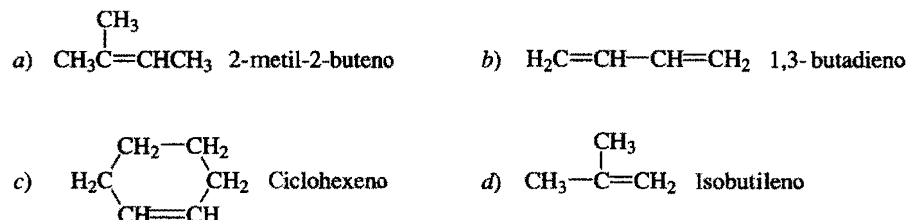
a) 1, *b)* 3, *c)* 2. La facilidad de deshidratación depende de la facilidad relativa para formar un R^+, el cual depende, a su vez, de su estabilidad relativa. Esta es mayor para el alcohol terciario, *b*), y menor para el alcohol primario, *a*).

Problema 6.14 Escriba las fórmulas estructurales para los reactantes que forman el 2-buteno cuando se tratan con los siguientes reactivos: *a)* calor con H_2SO_4 concentrado, *b)* KOH alcohólico, *c)* zinc en polvo y alcohol, *d)* hidrógeno y un catalizador.



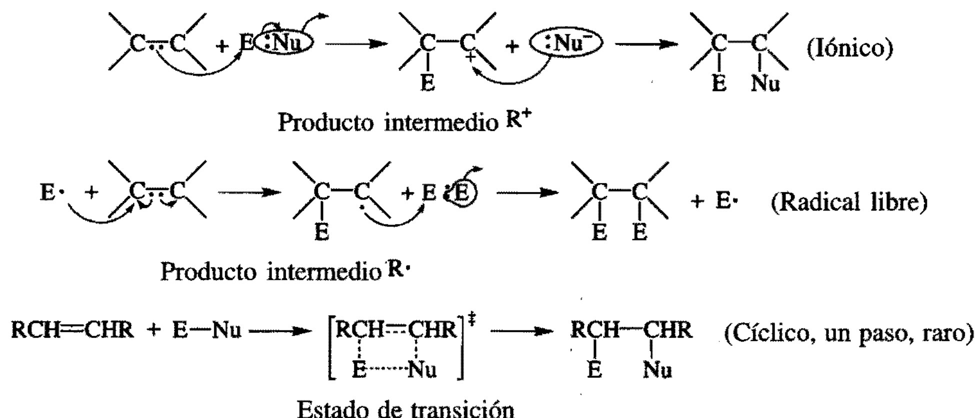
Problema 6.15 Escriba la fórmula estructural y dé el nombre del principal compuesto orgánico que se forma en las siguientes reacciones:





6.4 PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS ALQUENOS

Los alquenos presentan reacciones de adición en el doble enlace. Los electrones π de los alquenos son un sitio nucleofílico y reaccionan con los electrófilos mediante tres mecanismos (*véase* el problema 3.37).



REDUCCIÓN PARA FORMAR ALCANOS

1. Adición de H_2

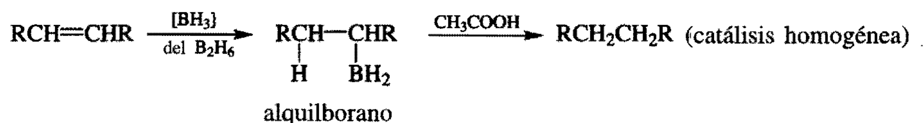


El H_2 también se puede agregar bajo condiciones homogéneas en una solución, utilizando complejos de coordinación de un metal de transición, como el compuesto de rodio $Rh[P(C_6H_5)_3Cl]$ (**catalizador de Wilkinson**). Las velocidades relativas de hidrogenación



indican que la velocidad es decreciente debido a un impedimento estérico.

2. Hidroboración reductiva



El compuesto BH_3 no existe; el hidruro de boro estable es el diborano, B_2H_6. En reacciones de síntesis, el B_2H_6 se disuelve en tetrahidrofurano (THF), un éter cíclico, para producir el complejo THF:BH_3,



en donde el BH_3 es el reactivo activo.

Problema 6.16 Dados los siguientes calores de hidrogenación, $-\Delta H_h$, en kJ/mol: 1-penteno, 125.9; *cis*-2-penteno, 119.7; *trans*-2-penteno, 115.5. *a*) Utilice un diagrama de entalpía para deducir dos generalizaciones acerca de las estabilidades relativas de los alquenos. *b*) ¿Para hacer las generalizaciones, sería de utilidad el ΔH_h del 2-metil-2-buteno? *c*) Los calores de combustión correspondientes, $-\Delta H_c$, son: 3376, 3369 y 3365 kJ/mol. ¿Estos valores son consistentes con sus generalizaciones del literal *a*)? *d*) En la comparación, ¿sería de utilidad el ΔH_c del 2-metil-2-buteno? *e*) Sugiera un valor relativo para el ΔH_c del 2-metil-2-buteno. ◄

a) *Véase* la figura 6-3. Cuanto más bajo sea el ΔH_h, tanto más estable es el alqueno. 1) El alqueno con más grupos alquilo en el doble enlace es más estable; 2-penteno > 1-penteno. 2) El isómero *trans* usualmente es más estable que el *cis*. Los grupos alquilo voluminosos son de la forma *anti* en el isómero *trans* y de la forma eclipsada en el isómero *cis*.

b) No. Los alquenos que se comparan *tienen* que dar el mismo producto en la hidrogenación.

c) Sí. De nuevo, el valor más alto señala el isómero menos estable.

d) Sí. En la combustión, los cuatro isómeros producen los mismos productos, H_2O y CO_2.

e) Menos de 3365 kJ/mol, dado que este isómero es un alqueno trisustituido y los 2-penteno son disustituidos.

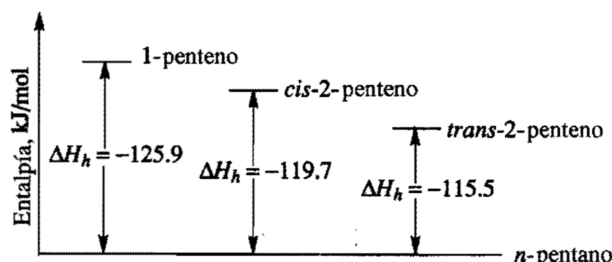
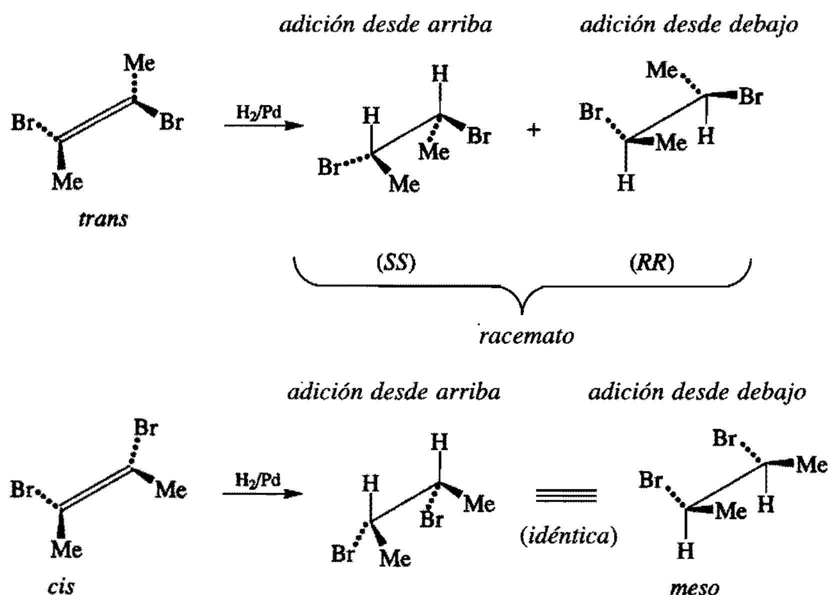


Fig. 6-3

Problema 6.17 ¿Cuál es la estereoquímica de la adición catalítica del H_2 si *trans*-$CH_3CBr{=}CBrCH_3$ produce *rac*-$CH_3CHBrCHBrCH_3$ y su isómero *cis* produce el producto *meso*? ◀

En reacciones de hidrogenación, dos átomos de H se agregan estereoselectivamente en posición *syn (cis)* al enlace π del alqueno.



REACCIONES DE ADICIÓN ELECTROFÍLICA POLAR

En la tabla 6-1 se muestran los resultados de la adición electrofílica de reactivos polares al etileno.

Problema 6.18 Reactivos no simétricos como el HX se agregan a alquenos no simétricos como el propeno, de acuerdo con la **regla de Markovnikov**: la parte positiva, por ejemplo, el H de HX se adiciona al C que tiene más H ("el más rico en H atrae más H"). Explique la estabilidad del catión intermedio. ◀

Tabla 6-1

Reactivo		Producto	
Nombre	Estructura	Nombre	Estructura
Halógenos (Cl_2, Br_2, solamente)	X:X	Dihalogenuro de etileno	CH_2XCH_2X
Ácidos hidrácidos	$\overset{\delta+\delta-}{H:X}$	Halogenuro de etilo	CH_3CH_2X
Ácidos hipohalogenuros	$\overset{\delta+\delta-}{X:OH}$	Halohidrina de etileno	CH_3XCH_2OH
Ácido sulfúrico (en frío)	$\overset{\delta+\delta-}{H:OSO_3OH}$	Bisulfato de etilo	$CH_3CH_2OSO_3H$
Agua (dil. H_3O^+)	$\overset{\delta+\delta-}{H:OH}$	Alcohol etílico	CH_3CH_2OH
Borano	$\overset{\delta+\delta-}{H_2B:H}$	Etilborano	$[CH_3CH_2BH_2] \rightarrow (CH_3CH_2)_3B$
Ácido peroxifórmico	$\overset{\delta+\ \delta-}{H:O—OCH}$ (C=O)	Etilenglicol	$[CH_2OHCH_2OCH]$ (C=O) $\longrightarrow HOCH_2CH_2OH$
Acetato mercúrico, H_2O	$\overset{\delta+\delta-}{Hg(O_2CCH_3)_2}$ H_2O	Etanol	$H_2C—CH_2$ (HO, Hg—O—$COCH_3$) $\xrightarrow[NaOH]{NaBH_4}$ $H_2C—CH_2$ (HO, H)

El catión más estable (3° > 2° > 1°) tiene un $\Delta H^{\ddagger}$ más bajo para el estado de transición y se forma más rápido (figura 6-4). Las adiciones de Markovnikov se denominan **regioselectivas**, dado que ellas producen uno de varios isómeros estructurales posibles.

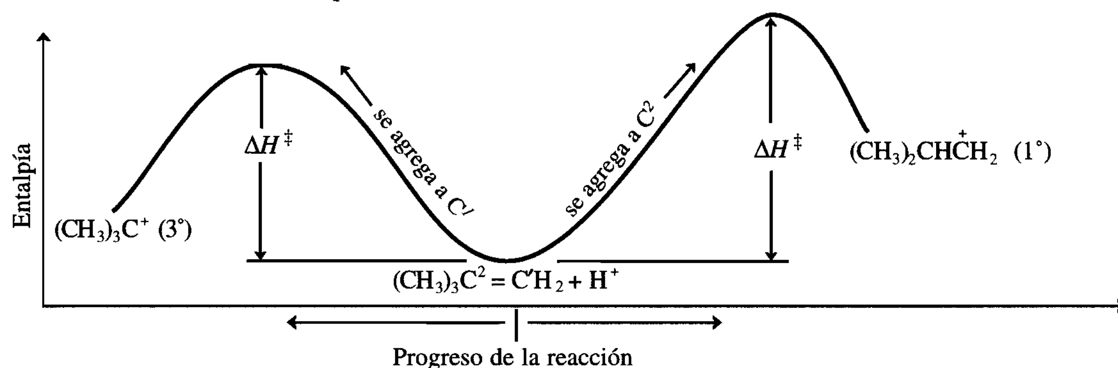
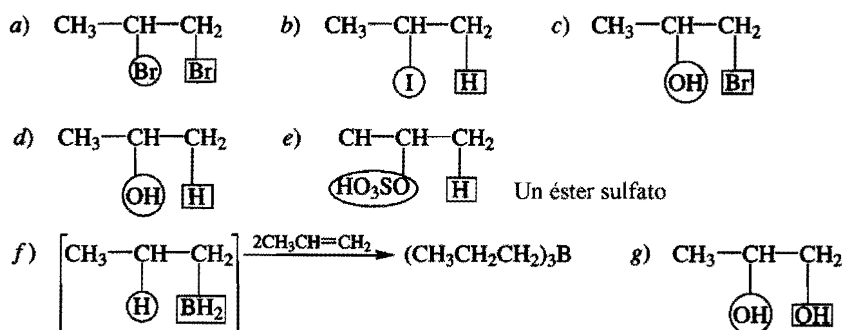


Fig. 6-4

Problema 6.19 Deduzca la fórmula estructural del principal producto orgánico formado a partir de la reacción de $CH_3CH{=}CH_2$ con *a)* Br_2, *b)* HI, *c)* BrOH, *d)* H_2O en ácido, *e)* H_2SO_4 en frío, *f)* BH_3 del B_2H_6, *g)* ácido peroxifórmico (H_2O_2 y HCOOH). ◀

La parte positiva (δ+) del agregado es un electrófilo (E^+) que forma $CH_3\overset{+}{C}HCH_2E$ en lugar de $CH_3CHE\overset{+}{C}H_2$. Luego, la parte Nu: forma un enlace con el carbocatión.

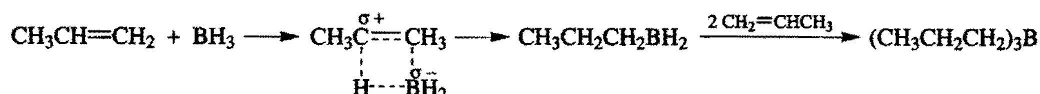
El E^+ está en un recuadro; el $Nu:^-$ está en un círculo.



(Orientación anti-Markovnikov; con grupos alquilo pequeños, todos los H del BH_3 se agregan para formar un trialquilborano.)

Problema 6.20 Halle la orientación antiMarkovnikov para el problema 6.19 *f*) ◄

El B deficiente en electrones del BH_3, como un sitio electrofílico, reacciona con los electrones π del enlace C=C, como el sitio nucleofílico. En su forma típica, el enlace se forma con el C que tiene el número mayor de H; en este caso, el C terminal. Cuando se forma este enlace, uno de los H del BH_3 comienza a separarse del B a medida que este forma un enlace con el otro átomo de C que tiene doble enlace, lo que produce un estado de transición con cuatro centros que se muestra en la ecuación. El producto que surge de este paso, el $CH_3CH_2CH_2BH_2$ (*n*-propilborano), reacciona de manera gradual en una forma similar con dos moléculas más del propeno, para dar finalmente $(CH_3CH_2CH_2)_3B$.



Esta reacción es una adición estereoselectiva y regioselectiva *syn*.

Problema 6.21 *a*) ¿Qué principio se usa para relacionar los mecanismos de deshidratación de alcoholes y de hidratación de alquenos? *b*) ¿Qué condiciones favorecen las reacciones de deshidratación y no las de hidratación? ◄

a) El **principio de reversibilidad microscópica** establece que toda reacción es reversible, aun cuando solamente sea a nivel microscópico. Además, el proceso inverso procede a través de los mismos productos intermedios y estados de transición, pero en orden contrario.



$$RCH_2CH_2OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RCH{=}CH_2 + H_2O$$

b) Una baja concentración de H_2O y una temperatura alta favorecen la formación de alquenos por deshidratación, debido a que el alqueno volátil se destila a partir de la mezcla reaccionante y cambia el equilibrio. La hidratación de alquenos ocurre a baja temperatura y con ácido diluido, el cual suministra una concentración alta de H_2O como reactante.

Problema 6.22 ¿Por qué se utilizan los gases secos de los halogenuros de hidrógeno (HX) y no sus soluciones acuosas para preparar halogenuros de alquilo a partir de alquenos? ◄

Los halogenuros de hidrógeno secos son ácidos más fuertes y mejores como electrófilos que el H_3O^+ formado en sus soluciones acuosas. Además, el H_2O es un nucleófilo que puede reaccionar con R^+ para producir un alcohol.

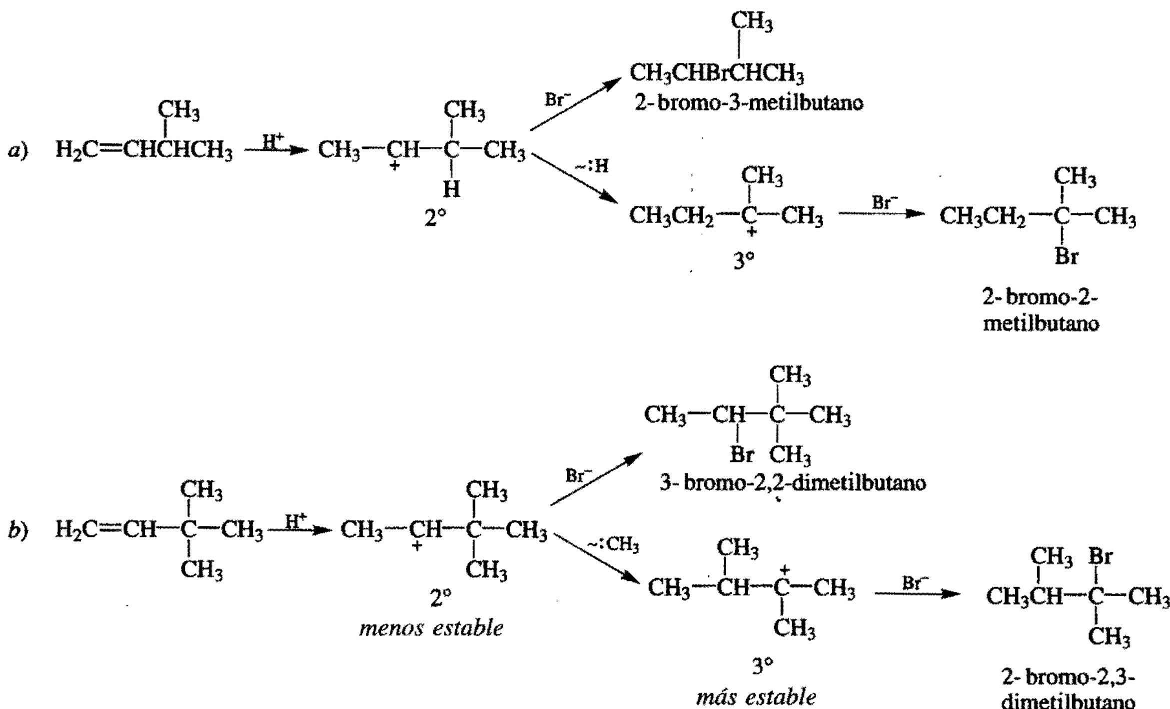
Problema 6.23 Organice los siguientes alquenos en orden de reactividad creciente con la adición de ácidos hidrohalógenos: *a*) $H_2C{=}CH_2$, *b*) $(CH_3)_2C{=}CH_2$, *c*) $CH_3CH{=}CHCH_3$. ◄

Las reactividades relativas se relacionan directamente con las estabilidades de los R^+ intermedios. El isobutileno, *b*), es más reactivo porque forma el $(CH_3)_2\overset{+}{C}CH_3$ terciario. El siguiente compuesto más reactivo es el

2-buteno, *c*), que forma el $CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3$ secundario. El etileno forma el $CH_3\overset{+}{C}H_2$ primario y es el menos reactivo. El orden de reactividad creciente es *a*) < *c*) < *b*).

Problema 6.24 La adición de HBr a algunos alquenos da una mezcla del bromuro de alquilo esperado y un isómero formado por reordenamiento. Describa el mecanismo de formación y las estructuras de los productos que se forman con la reacción del HBr con *a*) 3-metil-1-buteno, *b*) 3,3-dimetil-1-buteno. ◀

Sin importar cómo se forme, un R^+ puede sufrir cambios de H: o el $:CH_3$ (u otro alquilo) para formar un R'^+ más estable.

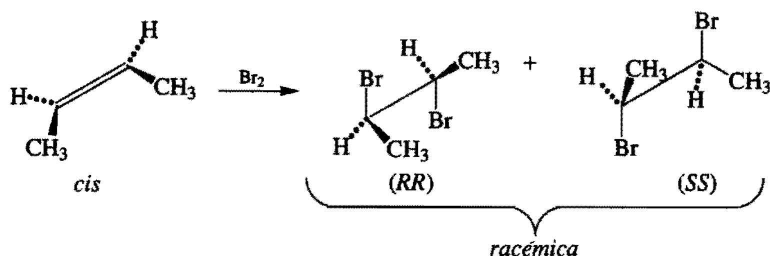


Problema 6.25 Compare y explique las velocidades relativas de la adición a alquenos (reactividad) de HCl, HBr y HI. ◀

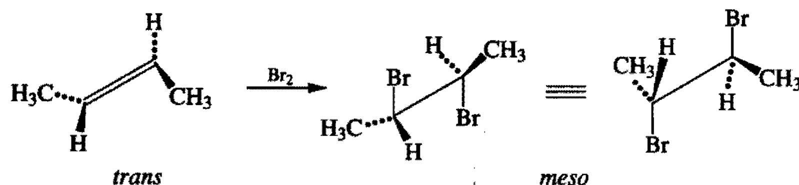
La reactividad relativa depende de la capacidad del HX para donar un H^+ (acidez), para formar un R^+ en el primer paso que controla la velocidad. La acidez y el orden de reactividad son HI > HBr > HCl.

Problema 6.26 *a*) ¿Cuáles de las siguientes observaciones indican el mecanismo de la adición de Br_2 a un alqueno? i) En presencia de una sal Cl^-, además del *vic*-dibromuro algo del *vic*-bromocloroalcano es aislado pero no se obtiene dicloruro. ii) Con *cis*-2-buteno solamente se forma *rac*-2,3-dibromobutano. iii) Con *trans*-2-buteno solamente se produce *meso*-2,3-dibromobutano. *b*) Determine un mecanismo compatible con estas observaciones. ◀

a) i) El Br_2 se adiciona en dos pasos; si se agregara en un paso, no se formaría ningún bromocloroalcano. Además, el primer paso tiene que ser la adición de un electrófilo (el catión Br^+ parte del Br_2) seguido por la adición de un nucleófilo, que ahora podría ser Br^- o Cl^-. Esto explica por qué los productos tienen que contener por lo menos un Br. ii) Un Br se agrega por arriba del plano del doble enlace y el segundo Br se agrega por abajo. Esta es una adición *anti (trans)*. Como un catión Br^+ se puede agregar desde arriba a cualquier C, el resultado es una forma racémica.

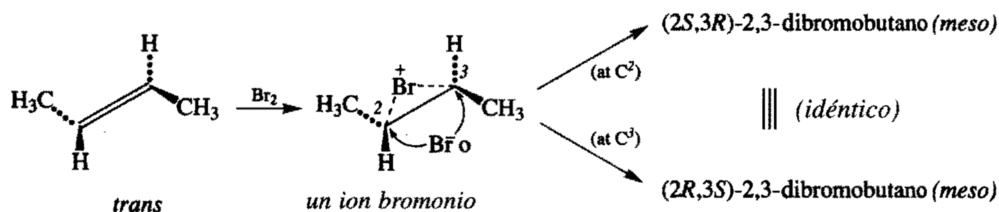


iii) Este mecanismo comprueba la adición *anti.*



La reacción también es estereoespecífica porque estereoisómeros diferentes dan productos estereoquímicamente diferentes, por ejemplo, *cis* → racémica y *trans* → *meso*. Debido a esta estereoespecificidad, el producto intermedio *no puede* ser el carbocatión libre $CH_3CHBr\overset{+}{C}HCH_3$. El mismo carbocatión saldría del *cis-* o del *trans*-2-buteno, y la distribución del producto a partir de ambos reactantes sería idéntica.

b) El carbocatión abierto es reemplazado por un ion cíclico en puente que contiene un Br^+ parcialmente enlazado a cada C (**ion bromonio**). De esta manera, las diferencias estereoquímicas de los materiales iniciales se conservan en el producto intermedio. En el segundo paso, el nucleófilo ataca el lado *opuesto* del grupo en puente para producir el producto en adición *anti.*



El Br_2 no se rompe en Br^+ y Br^-. Resulta más probable que los electrones π ataquen uno de los Br, desplazando al otro como un anión (figura 6-5).

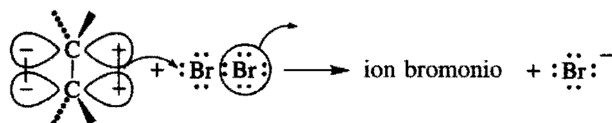
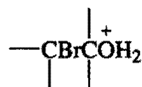


Fig. 6-5

Problema 6.27 Los alquenos reaccionan con Cl_2 o Br_2 en solución acuosa para producir *vic*-halohidrinas, –CXCOH. Indique un mecanismo para esta reacción que también explique cómo el Br_2 y el $(CH_3)_2C{=}CH_2$ produce $(CH_3)_2C(OH)CH_2Br$. ◀

La reacción procede a través de un ion bromonio [problema 6.26 *b*)] que reacciona con el H_2O nucleofílico para producir



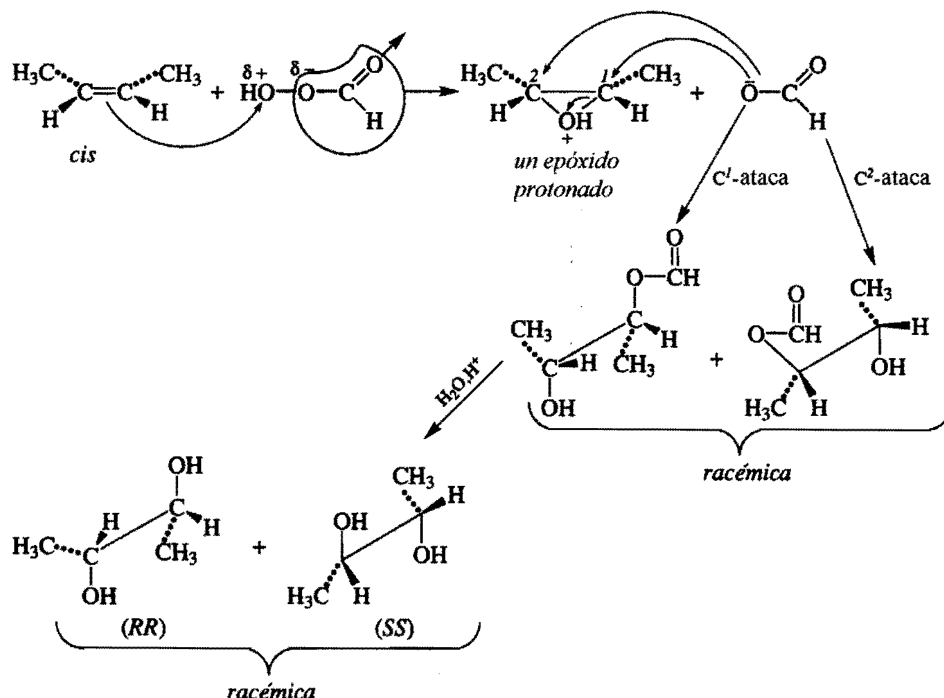
Esta halohidrina protonada pierde entonces H^+ para el solvente, produciendo la halohidrina. Los enlaces parciales entre los C y el Br generan cargas $\delta +$ en los C. Como el ion bromonio del 2-metilpropeno tiene más carga parcial

positiva en el carbono terciario que en el carbono primario, el H_2O se enlaza con el C 3° para dar el producto observado. En general, X aparece en el C con el mayor número de H. La adición, como la del Br_2, es *anti* porque el H_2O se enlaza con el C desde el lado alejado de aquel en donde está ubicado el Br.

Problema 6.28 *a*) Describa la estereoquímica de la formación del glicol con ácido peroxifórmico (HCO_3H) si el *cis*-2-buteno da un glicol racémico y el *trans*- 2-buteno da la forma *meso*. *b*) Indique un mecanismo para *cis*.◀

a) La reacción es una adición *anti* estereoespecífica similar a la de la adición de Br_2.

b)

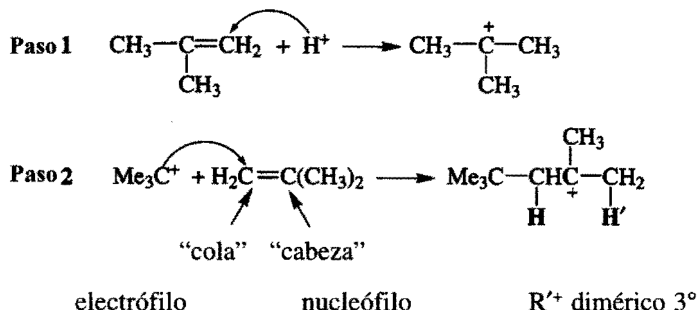


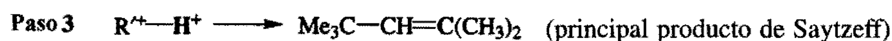
DIMERIZACIÓN Y POLIMERIZACIÓN

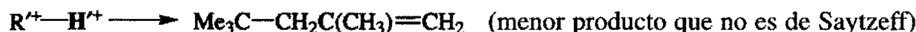
Bajo condiciones apropiadas, un carbocatión (R^+), formado por la adición de un electrófilo como H^+ o BF_3 a un alqueno, puede agregarse al enlace C=C de otra molécula de alqueno para dar un nuevo R'^+ dimérico; aquí, el R^+ actúa como un electrófilo y el enlace π del C=C actúa como un sitio nucleofílico. Entonces, R'^+ puede perder un H^+ para dar origen a un alqueno **dímero**.

Problema 6.29 *a*) Sugiera un mecanismo para la dimerización del isobutileno, $(CH_3)_2C{=}CH_2$. *b)* ¿Por qué se agrega el $(CH_3)_3C^+$ al carbono de la "cola" y no al carbono de la "cabeza"? *c*) ¿Por qué los ácidos de Brönsted, H_2SO_4 y HF, típicamente se usan como catalizadores, en lugar de HCl, HBr o HI? ◀

a)







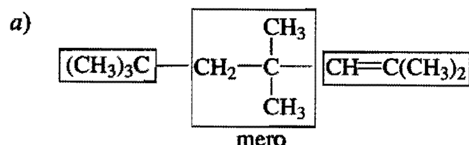
b) El paso 2 es una adición de Markovnikov. La unión con la "cola" da el R'^+ 3°; el ataque a la "cabeza" daría el carbocatión primario $^+CH_2C(CH_3)_2CMe_3$, mucho menos estable.

c) El ácido catalítico tiene que poseer una base nucleofílica conjugada más débil para evitar la adición de HX al enlace C=C. Las bases conjugadas de HCl, HBr y HI (Cl^-, Br^- e I^-) son buenos nucleófilos que se enlazan al R^+.

El R'^+ recién formado también puede agregarse a otra molécula de alqueno para formar un **trímero**. El proceso mediante el cual una molécula simple, o **monómero**, se fusiona puede continuar produciendo eventualmente moléculas con alto peso molecular llamadas **polímeros**. Esta reacción de alquenos se conoce como **polimerización de aumento de cadena (adición)**. La unidad que se repite en el polímero se llama **mero**. Si se polimeriza una mezcla de por lo menos dos monómeros diferentes, se obtiene un **copolímero**.

Problema 6.30 Escriba la fórmula estructural para *a)* el alqueno trimérico principal formado a partir de $(CH_3)_2C{=}CH_2$, identificando el mero; *b)* el alqueno dimérico formado a partir del $CH_3CH{=}CH_2$.[Indique el R^+ dimérico.] ◀

a)



Las unidades individuales que se combinan están en los recuadros.



ESTEREOQUÍMICA DE LA POLIMERIZACIÓN

La polimerización del propileno produce propilenos esteroquímicamente diferentes con propiedades físicas distintas.



Los C de los meros son quirales, lo que da lugar a millones de estereoisómeros que se agrupan en tres clases, dependiendo del ordenamiento de los grupos de ramificaciones Me (R) relativas a la cadena larga principal del polímero (figura 6-6).

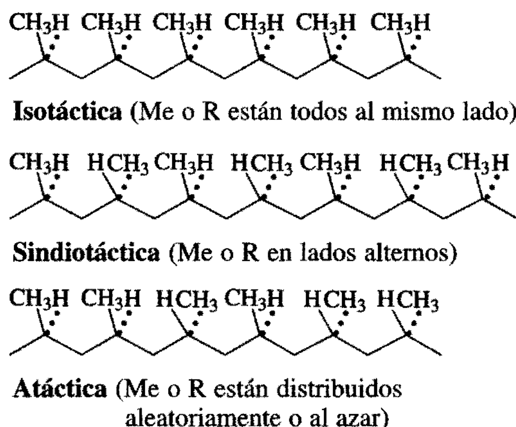
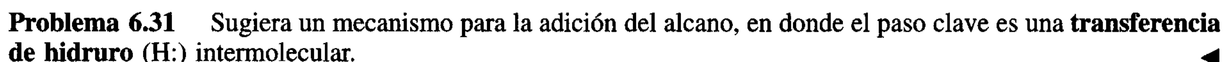


Fig. 6-6

ADICIÓN DE ALCANOS

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + HC(CH_3)_3 \xrightarrow[0^\circ]{HF} \underset{\text{2,2,4- trimetilpentano}}{(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_3}$$



Problema 6.31 Sugiera un mecanismo para la adición del alcano, en donde el paso clave es una **transferencia de hidruro** (H:) intermolecular. ◀

Véanse los pasos 1 y 2 en el problema 6.29 para la formación del R^+ dimérico.

$$\underset{R^+\text{dimérico}}{(CH_3)_3CCH_2\overset{+}{C}(CH_3)_2} \longleftarrow \text{(H:)}C(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_2\text{(:H)} + \overset{+}{C}(CH_3)_3$$

Esta transferencia intermolecular de H: forma el ion $(CH_3)_3C^+$ que se agrega a otra molécula de $(CH_3)_2C{=}CH_2$ para continuar la cadena. Un H terciario usualmente se transfiere para dejar un R^+ terciario.

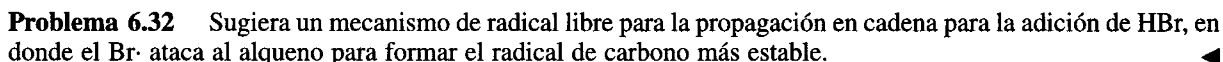
ADICIONES DE RADICALES LIBRES

$$RCH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow[ROOR]{O_2\ o} RCH_2CH_2Br \quad \text{(antiMarkovnikov; no con HF, HCl o HI)}$$

$$RCH{=}CH_2 + HSH \xrightarrow{ROOR} RCH_2CH_2SH \quad \text{(antiMarkovnikov)}$$

$$RCH{=}CH_2 + HCCl_3 \xrightarrow{ROOR} RCH(\boxed{H})CH_2\boxed{CCl_3} \quad \text{(antiMarkovnikov)}$$

$$RCH{=}CH_2 + BrCCl_3 \xrightarrow{ROOR} RCH\boxed{Br}CH_2\boxed{CCl_3}$$



Problema 6.32 Sugiera un mecanismo de radical libre para la propagación en cadena para la adición de HBr, en donde el Br· ataca al alqueno para formar el radical de carbono más estable. ◀

Pasos de iniciación

$$R{-}O{-}O{-}R \xrightarrow{\text{calor}} 2R{-}O\cdot \quad (\text{—}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\text{—}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\text{— el enlace es débil})$$

$$RO\cdot + HBr \longrightarrow Br\cdot + R{-}O{-}H$$

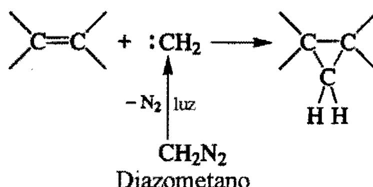
Pasos de propagación para la reacción en cadena

$$\underset{\text{(radical 1°)}}{CH_3CHBr\dot{C}H_2} \not\longleftarrow \boxed{CH_3CH{=}CH_2} + Br\cdot \longrightarrow \underset{\text{(radical 2°)}}{CH_3\dot{C}HCH_2Br}$$

$$CH_3\dot{C}HCH_2Br + HBr \longrightarrow CH_3CH_2CH_2Br + Br\cdot$$

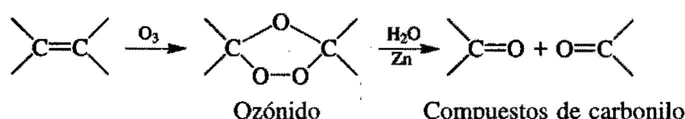
El Br· generado en el segundo paso de propagación continúa la cadena.

ADICIÓN DE CARBENO



REACCIONES DE CLIVAJE

Ozonólisis



Problema 6.33 Identifique los productos formados por ozonólisis de *a*) $H_2C{=}CHCH_2CH_3$, *b*) $CH_3CH{=}CHCH_3$, *c*) $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_3$, *d*) ciclobuteno, *e*) $H_2C{=}CHCH_2CH{=}CHCH_3$. ◀

Para obtener las respuestas correctas, borre el doble enlace y agregue un =O a cada uno de los C que tenían inicialmente doble enlace. El número total de C en los productos carbonílicos y en el reactante del alqueno debe ser igual.

a) $H_2C{=}O + O{=}CHCH_2CH_3$.
b) $CH_3CH{=}O$; el alqueno es simétrico y solamente se forma un compuesto carbonílico.
c) $(CH_3)_2C{=}O + O{=}CHCH_2CH_3$.
d) $O{=}CHCH_2CH_2CH{=}O$; un cicloalqueno solamente da un compuesto dicarbonílico.
e) $H_2C{=}O + O{=}CHCH_2CH{=}O + O{=}CHCH_3$. Los polienos no cíclicos dan una mezcla de compuestos monocarbonílicos formados a partir del C del extremo y de compuestos dicarbonílicos de los C internos con doble enlace.

Problema 6.34 Deduzca las estructuras de los siguientes alquenos, cuando:

a) Un alqueno $C_{10}H_{20}$ en reacción de ozonólisis produce solamente $CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_2CH_2CH_3$.
b) Un alqueno C_9H_{18} en reacción de ozonólisis produce $(CH_3)_3C\overset{\overset{H}{|}}{C}{=}O$ y $CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_2CH_3$.
c) A un compuesto C_8H_{14} se agrega una mol de H_2 y, por reacción de ozonólisis forma el dialdehído

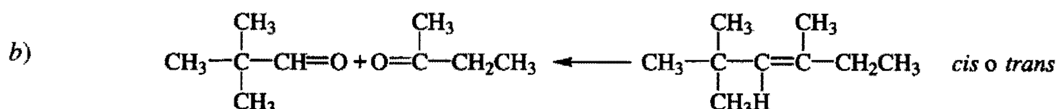


d) Un compuesto C_8H_{12} agrega dos moles de H_2 y pasa por reacción de ozonólisis para dar dos moles del dialdehído $O{=}CHCH_2CH_2CH{=}O$. ◀

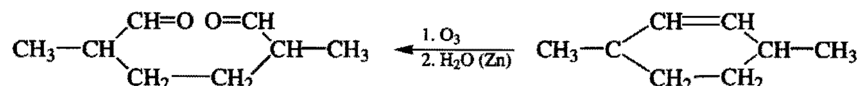
a) La formación de un solo compuesto carbonílico indica que el alqueno es simétrico alrededor del doble enlace. Escriba la estructura de la cetona dos veces, de manera que los grupos C=O queden frente a frente. El reemplazo de los dos O mediante un doble enlace da la estructura del alqueno.



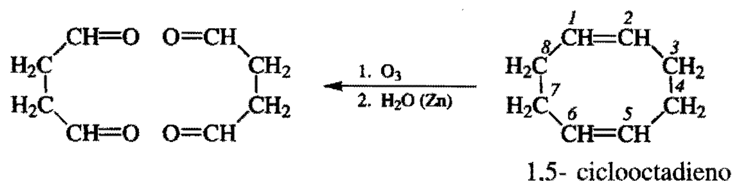
b)



c) C_8H_{14} tiene cuatro H menos que el alcano correspondiente, C_8H_{18}. Existen dos grados de instauración; una de ellas se debe al C=C porque el alqueno agrega 1 mol de H_2. El segundo grado de insaturación es una estructura de anillo. El compuesto es un cicloalqueno cuya estructura se encuentra al escribir dos grupos carbonílicos terminales que se hallan frente a frente.

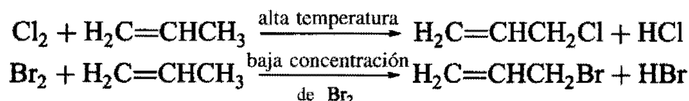


d) La diferencia de seis H entre C_8H_{12} y el alcano C_8H_{18} muestra tres grados de insaturación. Los dos moles de H_2 absorbidas indican dos dobles enlaces. El tercer grado de insaturación es una estructura de anillo. Cuando dos moléculas del producto se escriben con los pares de los grupos C=O situados frente a frente, el compuesto se considera un dieno cíclico.



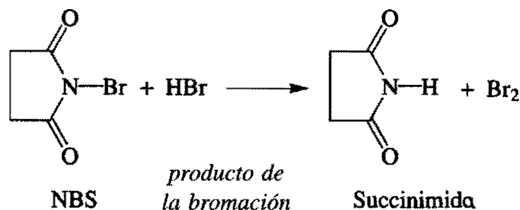
6.5 REACCIONES DE SUSTITUCIÓN EN LA POSICIÓN ALÍLICA

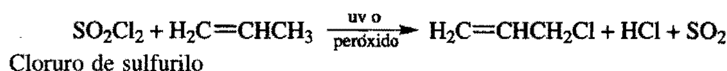
Los carbonos **alílicos** son los que se encuentran enlazados a los C con doble enlace; los H unidos a ellos se conocen como H alílicos.



$$Cl_2 + H_2C{=}CHCH_3 \xrightarrow{\text{alta temperatura}} H_2C{=}CHCH_2Cl + HCl$$
$$Br_2 + H_2C{=}CHCH_3 \xrightarrow[\text{de } Br_2]{\text{baja concentración}} H_2C{=}CHCH_2Br + HBr$$

La baja concentración de Br_2 procede de la *N*-bromosuccinimida (NBS).





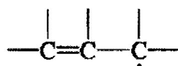
$$SO_2Cl_2 + H_2C{=}CHCH_3 \xrightarrow[\text{peróxido}]{\text{uv o}} H_2C{=}CHCH_2Cl + HCl + SO_2$$
Cloruro de sulfurilo

Estas halogenaciones son como las sustituciones de alcanos con radicales libres (*véase* la sección 4.4). El orden de reactividad de la eliminación de H es



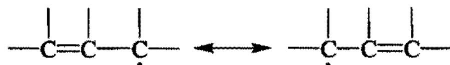
alilo > 3° > 2° > 1° > vinilo

Problema 6.35 Utilice los conceptos de *a*) resonancia y *b*) superposición de orbital π extendido (deslocalizado) para explicar la extraordinaria estabilidad del radical tipo alilo.



◀

a) Se pueden escribir dos estructuras de resonancia equivalentes.



por consiguiente, el radical de tipo alilo tiene una considerable energía de resonancia (sección 2.7) y es relativamente estable.

b) Los tres C en la unidad alilo son orbitales sp^2 híbridos y cada uno tiene un orbtial *p* que se encuentra en un plano común (figura 6-7). Estos tres orbitales *p* se superponen formando un sistema π extendido, de modo que deslocalizan el electrón impar. Esta deslocalización estabiliza el radical libre de tipo alilo.

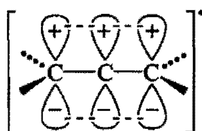


Fig. 6-7

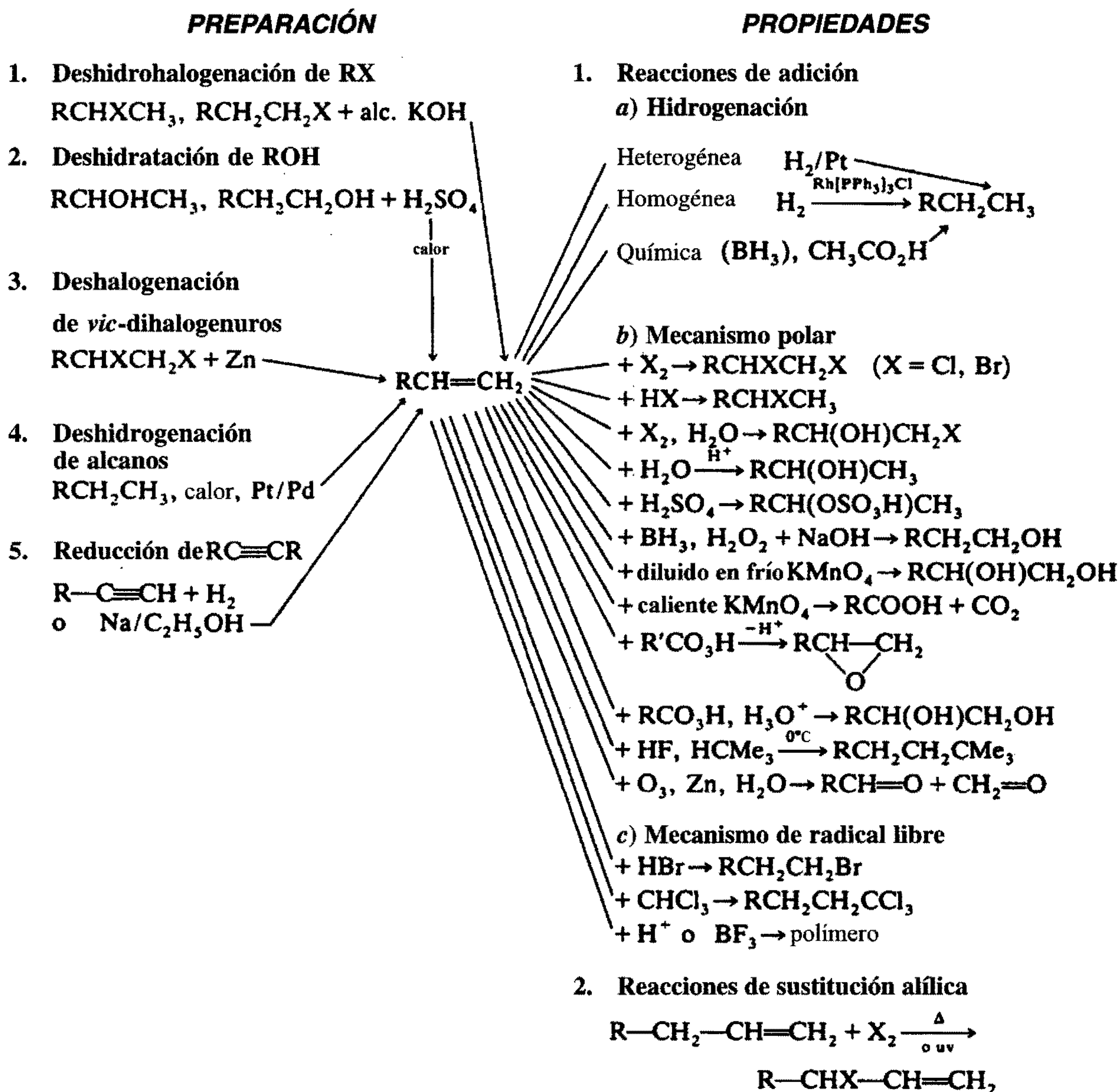
Problema 6.36 Identifique el tipo de cada conjunto de H en $CH_3CH{=}CHCH_2CH_2{-}CH(CH_3)_2$ (por ejemplo 3°, alílico, etc.) y muestre su reactividad relativa hacia un átomo de Br·, utilizando (1) para el más reactivo, (2) para el siguiente, etc. ◀

Identificando los H como



se tiene *a*) 1°, alílico 2); *b*) vinílico 6); *c*) 2°, alílico 1); *d*) 2°, 4); *e*) 3° 3); *f*) 1° 5).

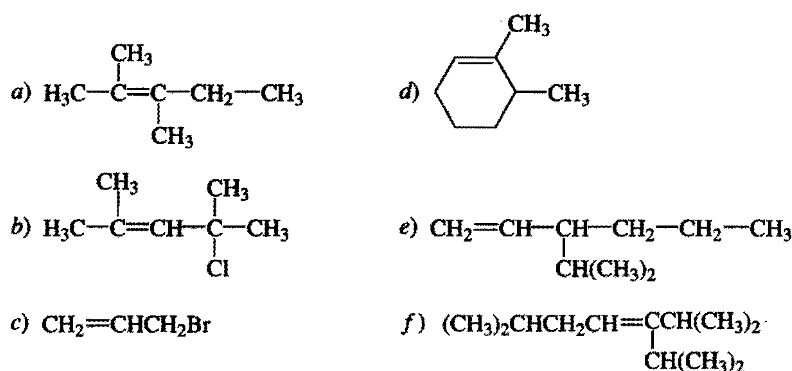
6.6 RESUMEN DE LA QUÍMICA DE LOS ALQUENOS



Problemas complementarios

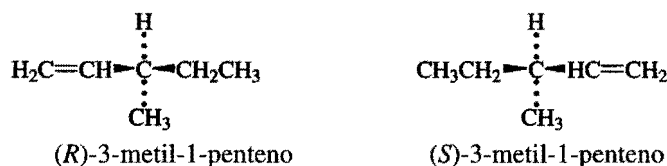
Problema 6.37 Escriba las estructuras de

a) 2,3-dimetil-2-penteno
b) 4-cloro-2,4-dimetil-2-penteno
c) bromuro de alilo
d) 2,3-dimetilciclohexeno
e) 3-isopropil-1-hexeno
f) 3-isopropil-2,6-dimetil-3-hepteno ◄



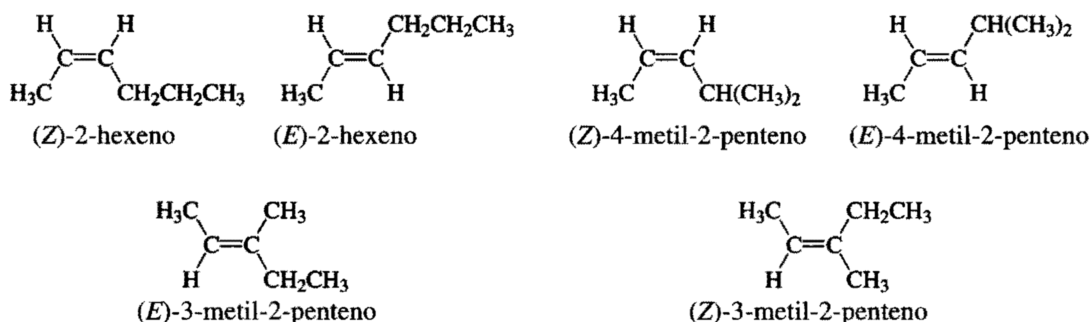
Problema 6.38 *a*) Determine las fórmulas estructurales y los nombres sistemáticos para todos los alquenos con la fórmula molecular C_6H_{12} que existen como estereómeros. *b*) ¿Cuál estereómero tiene el calor de combustión más bajo (es el más estable) y cuál es el menos estable? ◀

a) Para que una molécula posea estereómeros tiene que ser quiral, exhibir isomería geométrica, o presentar ambas condiciones. Existen cinco isómeros de constitución del C_6H_{12}. Como los C con doble enlace no pueden ser quirales, uno de los cuatro C restantes tiene que ser quiral. Esto significa que un grupo *sec*-butilo tiene que estar unido al grupo C═C, y los enantiómeros son:



(*R*)-3-metil-1-penteno (*S*)-3-metil-1-penteno

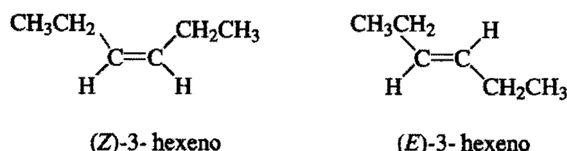
Una molécula con un ═CH_2 terminal no puede tener isómeros geométricos. El doble enlace tiene que ser interno y se coloca primero entre el C^2 y el C^3 para producir otros tres conjuntos de estereómeros:



(*Z*)-2-hexeno (*E*)-2-hexeno (*Z*)-4-metil-2-penteno (*E*)-4-metil-2-penteno

(*E*)-3-metil-2-penteno (*Z*)-3-metil-2-penteno

Si ahora el doble enlace está ubicado entre el C^3 y el C^4 se producen los isómeros:

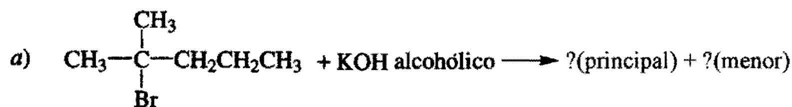


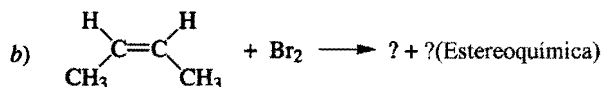
(*Z*)-3- hexeno (*E*)-3- hexeno

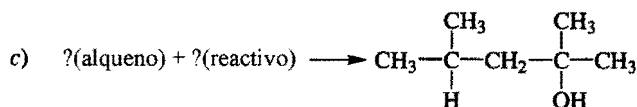
b) Los 3-metil-2-penteno tienen tres grupos R en el grupo de C═C y son más estables que uno o los demás isómeros que únicamente tienen dos R en el C═C. El isómero *E* es el más estable porque tiene los CH_3 más pequeños en posición *cis,* mientras que el isómero *Z* tiene el grupo CH_2CH_3 más grande de la forma *cis* con

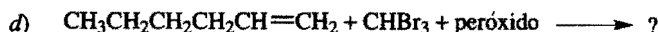
respecto a un grupo CH_3. El 3-metil-1-penteno es el menos estable porque cuenta con la menor cantidad de grupos R, sólo uno, en el grupo C═C. Entre los isómeros restantes, los *trans* son más estables que los *cis* porque los grupos R se encuentran en lados opuestos al C═C y, por tanto, están más separados.

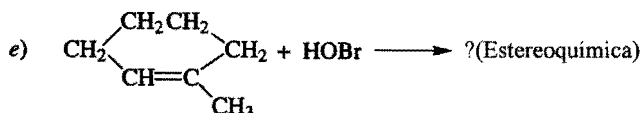
Problema 6.39 Escriba las fórmulas estructurales para los compuestos orgánicos marcados con un signo ? y muestre la esteroquímica en donde se solicite. ◀

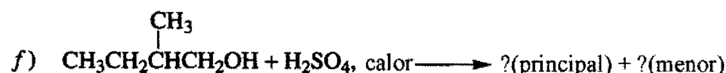




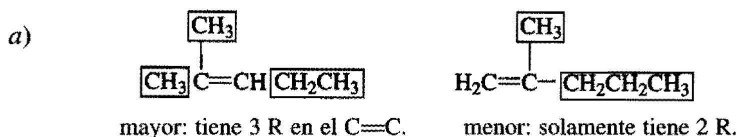




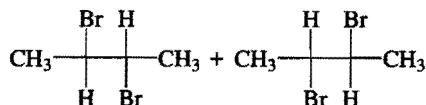




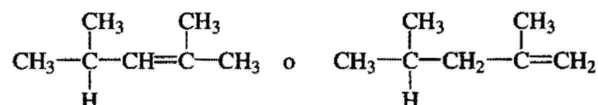
a)



b) La adición *anti* a un *cis* diastereómero da una mezcla racémica,



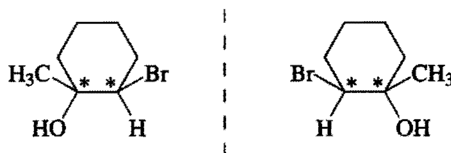
c) El alcohol terciario se forma por una hidratación catalizada con un ácido



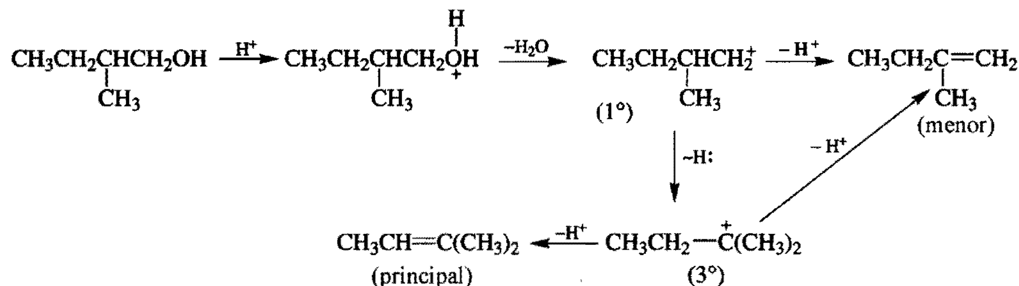
El reactivo es H_2SO_4 en solución acuosa diluida.

d) 

e) En esta adición polar de Markovnikov, el Br positivo se agrega al C que tiene el H. La adición es *anti*, de modo que el Br será *trans* con relación al OH pero *cis* para el CH_3. El producto es racémico:



f) A continuación se muestra la formación de los productos:



Problema 6.40 Dibuje el diagrama para el progreso de la entalpía de reacción para la adición de Br_2 a un alqueno. ◀

Véase la figura 6-8.

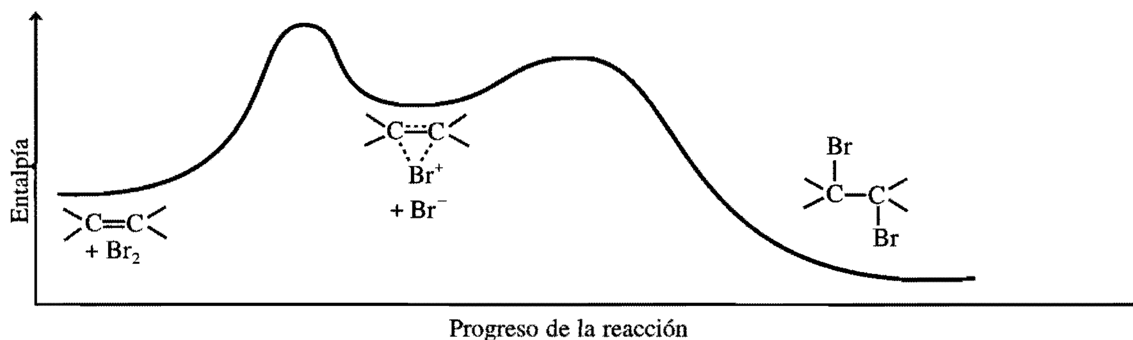
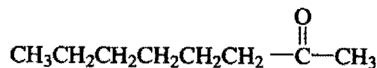


Fig. 6-8

Problema 6.41 Escriba los pasos de iniciación y propagación para la adición de un (RO·) catalizado de radical libre del $CH_3CH{=}O$ a un hexeno, para formar metil *n*-hexilcetona,

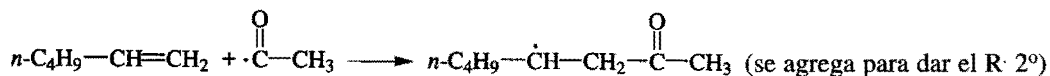


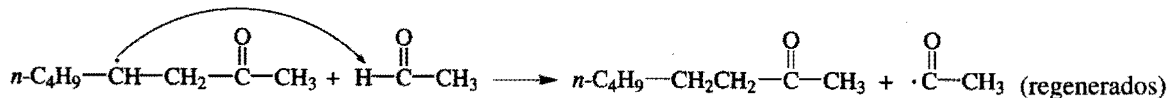
◀

El paso de iniciación es



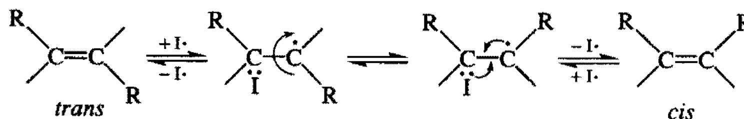
y los pasos de propagación son





Problema 6.42 Sugiera un mecanismo de radicales para explicar la interconversión de isómeros de *cis* y *trans,* mediante calor con I_2. ◀

El I_2 tiene una energía de disociación de enlace baja (151kJ/mol) y forma el $2I\cdot$ con calor. El $I\cdot$ se agrega al C═C para formar un radical de carbono que rota alrededor de su enlace sigma y asume una conformación diferente. Sin embargo, el enlace C—I también es débil (235kJ/mol) y el radical pierde el $I\cdot$ bajo estas condiciones. El enlace doble se modifica y las dos conformaciones producen una mezcla de isómeros *cis* y *trans.*



Problema 6.43 Escriba las estructuras para los productos de las siguientes reacciones de adición polar:

a) $(CH_3)_2C{=}CHCH_3 + I{-}Cl \longrightarrow ?$ (*b*) $(CH_3)_2C{=}CH_2 + HSCH_3 \longrightarrow ?$
c) $(CH_3)_3\overset{+}{N}{-}CH{=}CH_2 + HI \longrightarrow ?$ (*d*) $H_2C{=}CHCF_3 + HCl \longrightarrow ?$ ◀

a) $(CH_3)_2C$(Cl)CH[I]CH_3. El I es menos electronegativo que el Cl en $\overset{\delta+}{I}{-}\overset{\delta-}{Cl}$ y se agrega al C con más H.

b)



El H es menos electronegativo que el S; $\overset{\delta+}{H}{-}\overset{\delta-}{S}CH_3$.

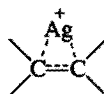
c) $(CH_3)_3\overset{+}{N}{-}CH_2{-}CH_2{-}I$

La carga + del N desestabiliza una carga + adyacente.$(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2\overset{+}{C}H_2$ es más estable que $(CH_3)_3\overset{+}{N}\overset{+}{C}HCH_3$. La adición es antiMarkovnikov.

d) $ClCH_2CH_2CF_3$. El grupo CF_3, que tiene más fuerza para atraer electrones, desestabiliza una carga + adyacente, de manera que $\overset{+}{C}H_2CH_2CF_3$ es el producto intermedio en lugar de $CH_3\overset{+}{C}HCF_3$

Problema 6.44 Explique las siguientes observaciones: *a*) El Br_2 y el propeno en C_2H_5OH no producen solamente $BrCH_2CHBrCH_3$ sino también $BrCH_2CH(OC_2H_5)CH_3$. *b*) El isobutileno es más reactivo que el 1-buteno hacia la adición de peróxido catalizado de CCl_4. *c*) La presencia de sales de Ag^+ aumenta la solubilidad de los alquenos en el H_2O. ◀

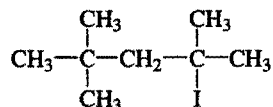
a) El ion bromonio intermedio reacciona con el Br^- y con el $C_2H_5\ddot{O}H$ como nucleófilos para dar los dos productos. *b*) Cuanto más estable es el radical libre del producto intermedio, tanto más reactivo es el alqueno. $H_2C{=}CHCH_2CH_3$ adiciona el $\cdot CCl_3$ para dar el radical secundario $Cl_3CCH_2\dot{C}HCH_2CH_3$, menos estable, mientras que el $H_2C{=}C(CH_3)_2$ reacciona para dar el radical terciario $Cl_3CCH_2\dot{C}(CH_3)_2$, más estable. *c*) El Ag^+ se coordina con el alqueno mediante el enlace π *p-d* para dar un ion similar al ion bromonio, pero más estable:



Problema 6.45 Suministre las fórmulas estructurales de los alquenos y los reactivos con los cuales reacciona para formar: *a*) $(CH_3)_3CI$, *b*) CH_3CHBr_2, *c*) $BrCH_2CHClCH_3$, *d*) $BrCH_2CHOHCH_2Cl$. ◀

a) $CH_3{-}\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}{=}CH_2 + HI$ *b*) $H_2C{=}CHBr + HBr$
c) $H_2C{=}CCl{-}CH_3 + HBr +$ peróxido *d*) $BrCH_2{-}CH{=}CH_2 + HOCl$
o $H_2C{=}CHCH_3 + BrCl$ o $H_2C{=}CH{-}CH_2Cl + HOBr$

Problema 6.46 Señale los pasos necesarios para las siguientes síntesis con un rendimiento razonable. También se pueden utilizar reactivos y solventes inorgánicos. *a*) 1-cloropentano a 1,2-dicloropentano; *b*) 1-cloropentano a 2-cloropentano; *c*) 1-cloropentano a 1-bromopentano; *d*) 1-bromobutano a 1,2-dihidroxibutano; *e*) cloruro de isobutilo a



Las síntesis se logran mejor trabajando hacia atrás, sin olvidar cuál es el material inicial. ◀

a) El producto deseado es un *vic*-dicloruro que se obtiene por la adición de Cl_2 al alqueno apropiado el cual, a su vez, se obtiene mediante la deshidrocloración del material inicial.



b) Para obtener un producto puro, se agrega el HCl al 1-penteno como se hizo en el literal *a*)



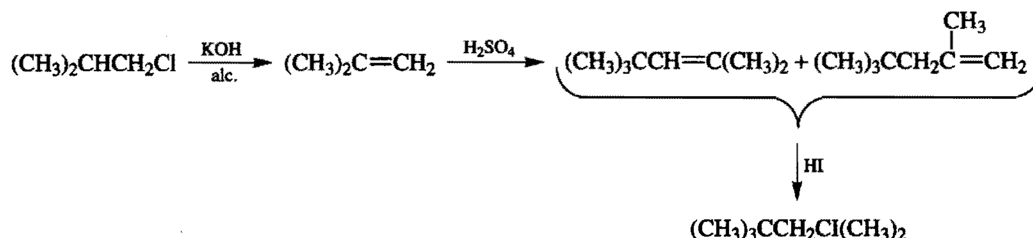
c) Una adición antiMarkovnikov de HBr a 1-penteno [literal *a*)].



d) Los glicoles se producen mediante la oxidación suave de alquenos



e) El producto tiene el doble de C que el material inicial. La estructura de los C en el producto corresponde a la del dímero de $(CH_3)_2C{=}CH_2$.

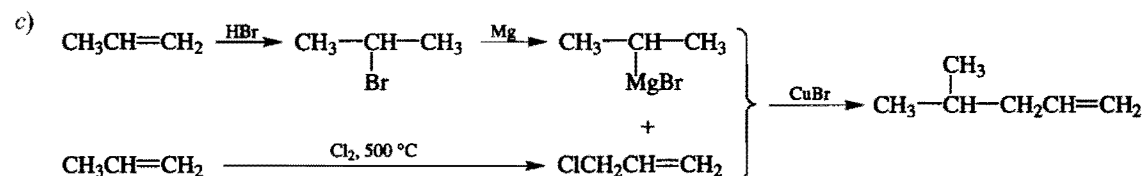


Problema 6.47 Demuestre cómo se puede convertir el propeno en *a*) 1,5-hexadieno, *b*) 1-bromopropeno, *c*) 4-metil-1-penteno. ◀



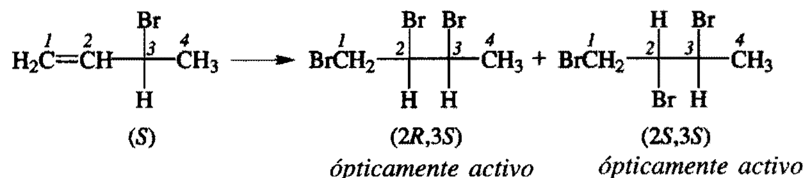


(Se forma poco $CH_3CBr{=}CH_2$ porque el H secundario del —CH_2Br es más ácido que el H terciario del —CHBr.

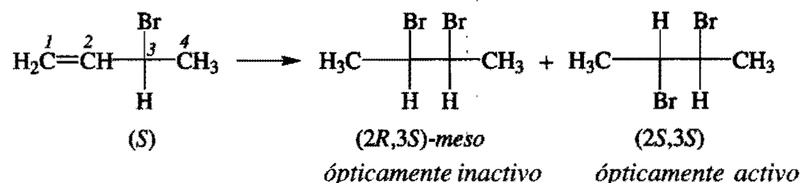


Problema 6.48 *a*) Se agrega Br_2 a (*S*)—$H_2\overset{1}{C}=\overset{2}{C}H\overset{3}{C}HBr\overset{4}{C}H_3$. Establezca las proyecciones de Fischer y las designaciones *R,S* de los productos. ¿Son los productos ópticamente activos? *b*) Repita la reacción de *a*) con HBr. ◀

a) C^2 se convierte en quiral y la configuración de C^3 no cambia. Existen dos diastereómeros ópticamente activos del 1,2,3-tribromobutano. Es mejor establecer las fórmulas colocando los H en las líneas verticales.

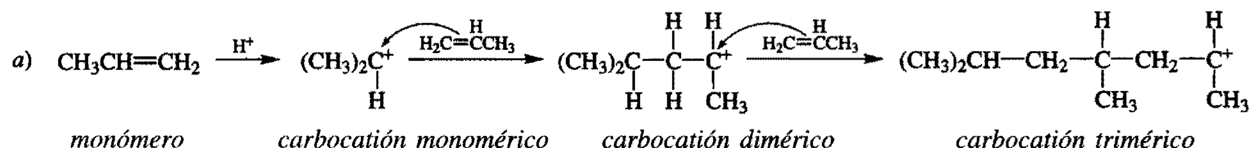


b) Hay dos diastereómeros del 2,3-dibromobutano:

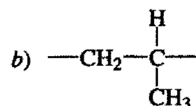


Problema 6.49 El propileno se puede sintetizar mediante la polimerización del propileno catalizado por un ácido. *a*) Demuestre los tres primeros pasos. *b*) Indique la unidad que se repite (mero). ◀

a)

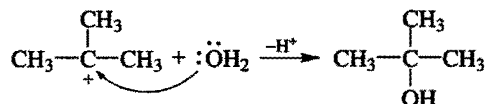


b)

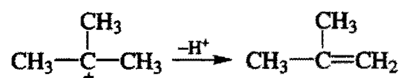


Problema 6.50 Enumere las cinco clases de reacciones de carbocationes y dé un ejemplo de cada una. ◀

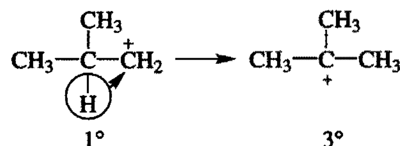
a) Los carbocationes se combinan con nucleófilos



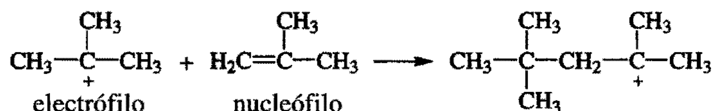
b) Como ácidos fuertes, ellos pierden un H vecino [desprotonación] para dar un alqueno.



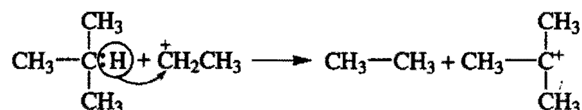
c) Se reorganizan para dar un carbocatión más estable.



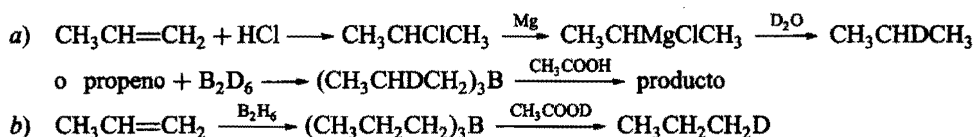
d) Se agregan a un alqueno para dar un carbocatión con peso molecular más alto.



e) Los carbocationes pueden perder un :H (una transferencia híbrida) desde una posición terciaria en un alcano.



Problema 6.51 A partir del propeno, prepare *a*) CH_3CHDCH_3, *b*) $CH_3CH_2CH_2D$.



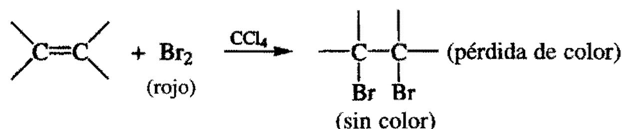
a) $CH_3CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CHClCH_3 \xrightarrow{Mg} CH_3CHMgClCH_3 \xrightarrow{D_2O} CH_3CHDCH_3$

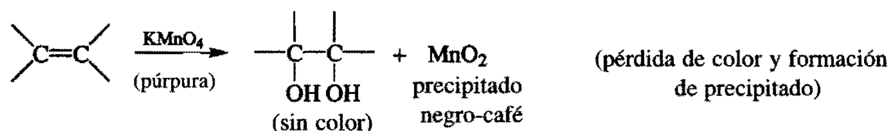
o propeno $+ B_2D_6 \longrightarrow (CH_3CHDCH_2)_3B \xrightarrow{CH_3COOH}$ producto

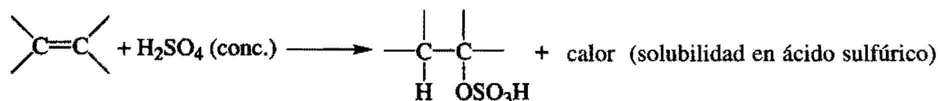
b) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{B_2H_6} (CH_3CH_2CH_2)_3B \xrightarrow{CH_3COOD} CH_3CH_2CH_2D$

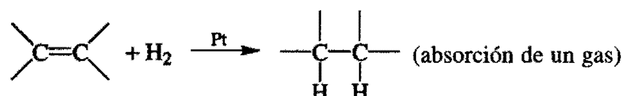
Problema 6.52 Presente cuatro pruebas químicas simples para distinguir un alqueno de un alcano.

Una prueba química positiva simple se indica a través de uno o más eventos detectables, como cambio de color, formación de un precipitado, evolución de un gas, absorción de un gas, evolución del calor.



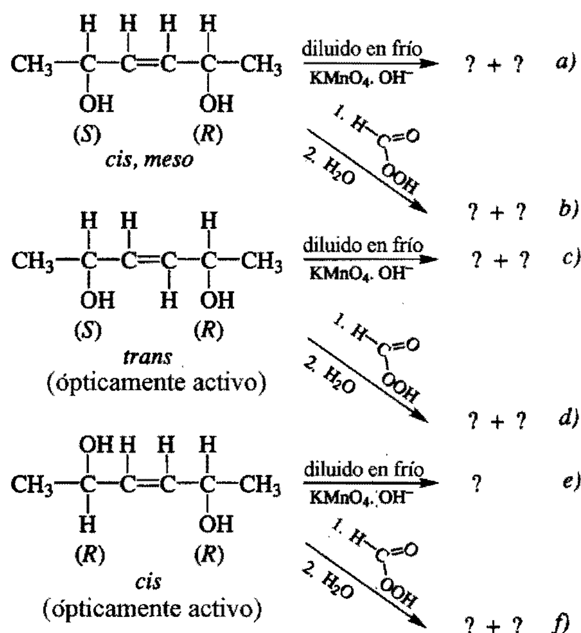




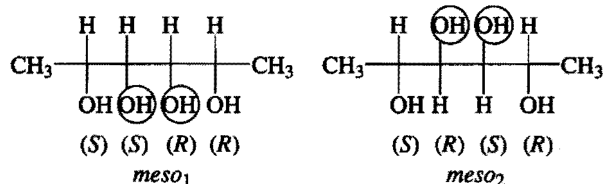


Los alcanos no responden a ninguna de estas pruebas.

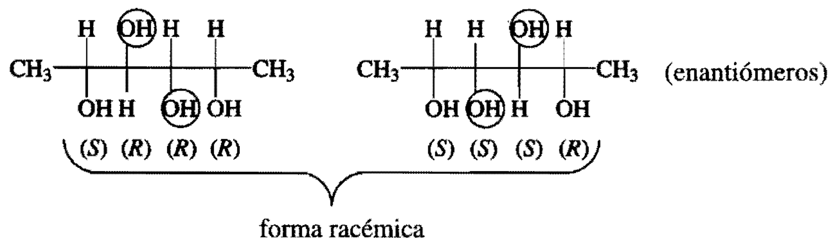
Problema 6.53 Determine configuración, designación estereoquímica y especificación *R,S* para los productos tetrahidróxidos indicados.



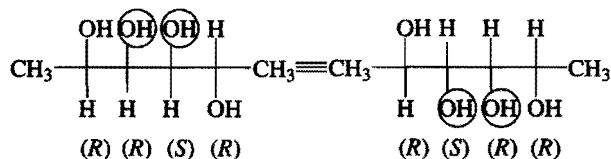
a) Adición *syn* de los grupos OH encerrados en un círculo:



b) Adición *anti* de los grupos OH encerrados en un círculo:

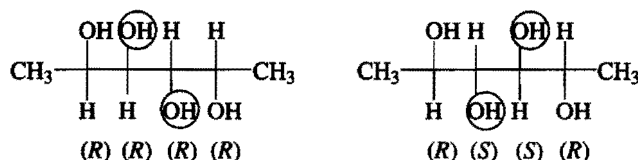


c) Adición *syn*; los mismos productos del literal *b)*
d) Adición *syn*; los mismos productos del literal *a)*
e) Adición *syn*:



Se forma un estereoisómero ópticamente activo.

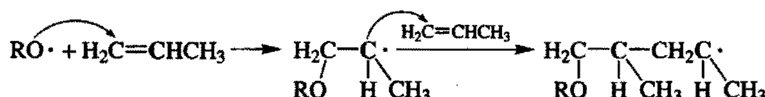
f) Adición *anti*:



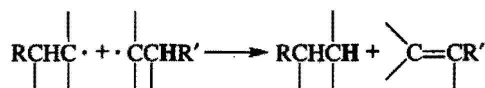
Dos diastereómeros ópticamente activos.

Problema 6.54 Describa la polimerización de alquenos *a)* con **radical inducido**, *b)* con anión inducido; *c)* ¿Qué clase de alquenos experimentan la polimerización con anión inducido? ◀

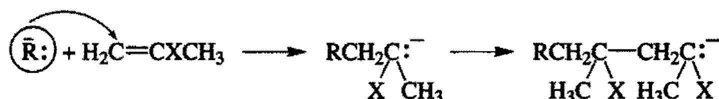
a) *Véase* el problema 6.32 para la formación de un iniciador de radical libre RO·, que se adiciona de acuerdo con la regla de Markovnikov.



La polimerización puede finalizar cuando el C terminal con radical libre de una cadena larga forma un enlace con el C terminal de otra cadena larga (**combinación**) RC· + ·CR'→ RC—CR'. La terminación también puede ocurrir cuando los C terminales con radical libre de dos cadenas largas están **desproporcionados**, en una forma de reacción auto-redox. Un C remueve un H del C de la otra cadena para producir un alcano en un extremo de una cadena y un grupo alqueno en el otro extremo de la cadena.

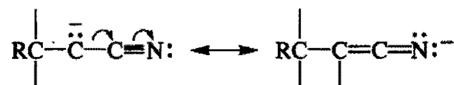


b) Los aniones típicos son carbaniones R:⁻, generados a partir del litio o de organometales de Grignard.

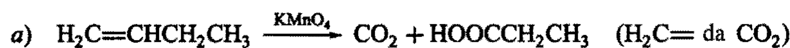


Estos tipos de polimerizaciones también tienen consecuencias estereoquímicas.

c) Como los alquenos no pasan rápidamente por adiciones aniónicas, el alqueno tiene que poseer un grupo funcional X (como —CN o O=COR' en el enlace C=C, que pueda estabilizar la carga negativa:



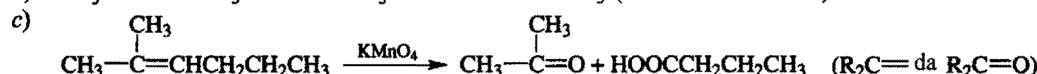
Problema 6.55 Los alquenos sufren **clivaje oxidativo** con $KMnO_4$ ácido y como resultado todos los C del C=C terminan en una molécula en su estado de oxidación más alto. Indique los productos resultantes del clivaje oxidativo de *a)* $H_2C{=}CHCH_2CH_3$, *b)* (*E*)- o (*Z*)-$CH_3CH{=}CHCH_3$, *c)* $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_3$. ◀

a) 

$H_2C{=}CHCH_2CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} CO_2 + HOOCCH_2CH_3$ ($H_2C{=}$ da CO_2)

b) 

$CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{KMnO_4} CH_3COOH + HOOCCH_3$ (RCH= da RCOOH)

c) 

$CH_3{-}C(CH_3){=}CHCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} CH_3{-}C(CH_3){=}O + HOOCCH_2CH_2CH_3$ ($R_2C{=}$ da $R_2C{=}O$)

CAPÍTULO 7

Halogenuros de alquilo

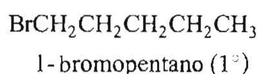
7.1 INTRODUCCIÓN

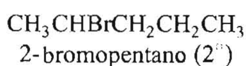
Los **halogenuros de alquilo** tienen la fórmula general RX, en donde R es un alquilo o un grupo alquilo sustituido, y X es cualquier átomo halógeno (F, Cl, Br o I).

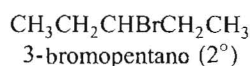
Problema 7.1 Escriba las fórmulas estructurales y los nombres de la IUPAC para todos los isómeros de *a*) $C_5H_{11}Br$. Clasifique los isómeros según sean terciarios (3°), secundarios (2°) o primarios (1°). *b*) $C_4H_8Cl_2$. Clasifique los isómeros que son *gem*-dicloruros y *vic*-dicloruros. ◀

Tome los isómeros del hidrocarburo padre (principal) y reemplace uno de cada tipo de H equivalente por X. El nombre de IUPAC correcto aparece escrito para evitar la repetición.

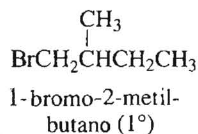
a) Los hidrocarburos padre son los pentanos isoméricos. Del pentano $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ se obtienen tres productos monobromo que se muestran con su clasificación.

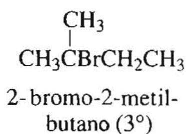


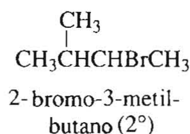


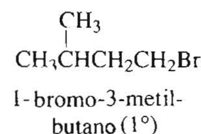


La clasificación se basa en las características estructurales: RCH_2Br es primario, R_2CHBr es secundario y R_3CBr es terciario. Del isopentano $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$, se obtienen cuatro isómeros:





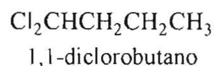


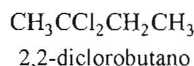


CH_2Br (sobre el C²)
$CH_3CHCH_2CH_3$ también es 1-bromo-2-metilbutano; los dos CH_3 en el C^2 son equivalentes.

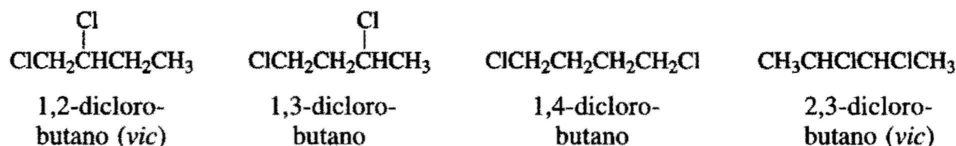
El neopentano tiene 12 H equivalentes y solamente un producto monobromado por sustitución $(CH_3)_3CCH_2Br$ (1°), 1-bromo-2,2-dimetilpropano.

b) Para los diclorobutanos, los dos Cl se colocan en primer lugar en un C de la cadena abierta lineal: son los dicloruros geminales o *gem*-dicloruros.



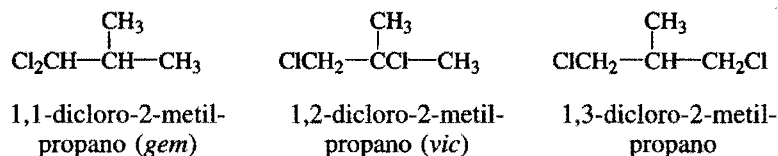


Luego, los Cl se ubican en distintos C. Los isómeros con los Cl en C adyacentes son vecinos o *vic*-dicloruros.



1,2-dicloro-butano (*vic*)	1,3-dicloro-butano	1,4-dicloro-butano	2,3-dicloro-butano (*vic*)

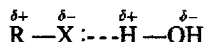
A partir del isobutano se obtiene:



1,1-dicloro-2-metil-propano (*gem*)	1,2-dicloro-2-metil-propano (*vic*)	1,3-dicloro-2-metil-propano

Problema 7.2 Compare y calcule las diferencias en *a*) el momento dipolar, *b*) el punto de ebullición, *c*) la densidad y *d*) la solubilidad en agua de un halogenuro de alquilo RX y su alcano padre RH. ◀

a) RX tiene un momento dipolo más grande porque el enlace C—X es polar. *b*) RX tiene un punto de ebullición más alto dado que tiene un peso molecular mayor y también es más polar. *c*) RX es más denso ya que tiene un átomo X pesado; el orden decreciente de la densidad es RI > RBr > RCl > RF. *d*) El RX, como el RH, es insoluble en H_2O pero, en cierto modo, es más soluble porque se puede presentar algún puente de H:



Este efecto es mayor para RF.

7.2 SÍNTESIS DE RX

1. Halogenación de alcanos con Cl_2 o Br_2 (sección 4.4).
2. De alcoholes (ROH) con HX o PX_3 (X = I, Br, Cl); $SOCl_2$ (*método principal).*
3. Adición de HX a alquenos (sección 6.4).
4. X_2 (X = Br, Cl) + alquenos producen *vic*-dihalogenuros (sección 6.4).
5. $RX + X'^- \rightarrow RX' X^-$ (intercambio de halógeno).

Problema 7.3 Dé los productos de las siguientes reacciones:

a) $CH_3CH_2CH_2OH + HI \longrightarrow$
b) $n\text{-}C_4H_9OH + NaBr + H_2SO_4 \longrightarrow$
c) $CH_3CH_2OH + PI_3(P + I_2) \longrightarrow$
d) $(CH_3)_2CHCH_2OH + SOCl_2 \longrightarrow$
e) $H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow$
f) $CH_3CH{=}C(CH_3)_2 + HI \longrightarrow$
g) $CH_3CH_2CH_2Br + I^- \longrightarrow$ ◀

a) $CH_3CH_2CH_2I + H_2O$
b) $n\text{-}C_4H_9Br + NaHSO_4 + H_2O$
c) $CH_3CH_2I + H_2PHO_3$ (ácido fosforoso)
d) $(CH_3)_2CHCH_2Cl + HCl(g) + SO_2(g)$
e) H_2CBrCH_2Br
f) $CH_3CH_2CI(CH_3)_2$
g) $CH_3CH_2CH_2I + Br^-$

Problema 7.4 ¿Cuáles de los siguientes cloruros se pueden producir con buen rendimiento mediante la monocloración catalizada con luz, del hidrocarburo correspondiente?

a) CH_3CH_2Cl
b) $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$
c) $(CH_3)_3CCH_2Cl$
d) $(CH_3)_3CCl$
e) (ciclopropano: H H / H H / H Cl)
f) $H_2C{=}CHCH_2Cl$ ◀

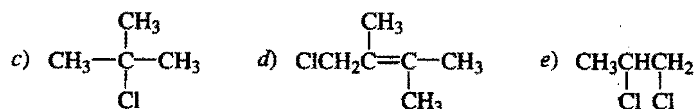
Para obtener buenos rendimientos, todos los H reactivos del hidrocarburo principal tienen que ser equivalentes. Esto es válido para



Aunque los H de *f*), propeno, no son equivalentes, los tres H alílicos del CH_3 son mucho más reactivos que los H vinílicos inertes de los C con doble enlace. Los precursores para *b*) y *d*), que son $CH_3CH_2CH_2CH_3$ y $(CH_3)_3CH$, respectivamente, tienen más de un tipo de H equivalente y darían mezclas.

Problema 7.5 Prepare



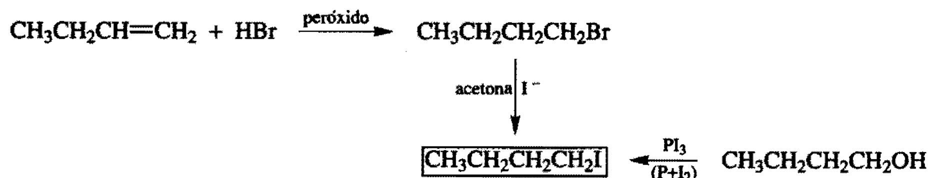


a partir de un hidrocarburo o un alcohol. ◄

a) Existen dos formas para hacerlo:

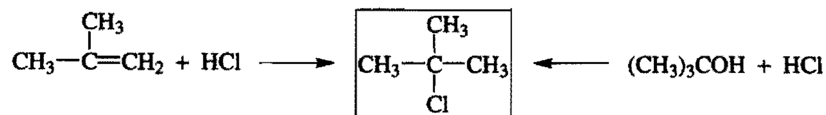


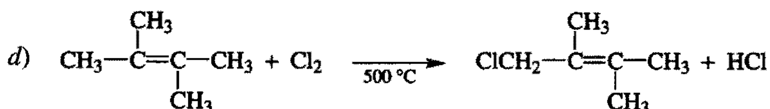
b) Existen dos formas para hacerlo:

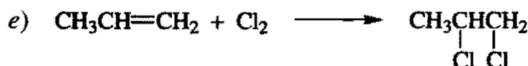


El HI no experimenta una adición anti-Markovnikov del radical.

c) Existen dos formas para hacerlo:



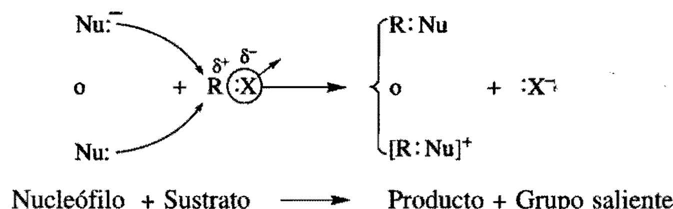




7.3 PROPIEDADES QUÍMICAS

Los halogenuros de alquilo reaccionan principalmente mediante heterólisis del enlace polar $\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{X}$

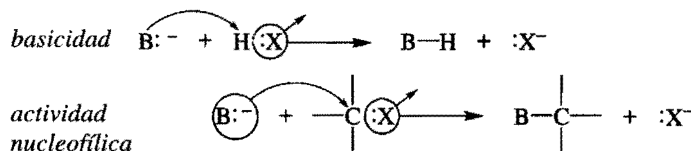
DESPLAZAMIENTO NUCLEOFÍLICO



Nucleófilo + Sustrato ⟶ Producto + Grupo saliente

Cuanto más débil sea la basicidad Brönsted del X^-, más facil es X^- el grupo saliente y más reactivo es RX. Dado que el orden de la basicidad de los iones halogenuros X^- es $I^- < Br^- < Cl^- < F$, el orden de reactividad de RX es RI > RBr > RCl > RF.

El *equilibrio* de los desplazamientos nucleofílicos favorece el lado que tiene la base de Brönsted más débil; la base de Brönsted más fue rte desplaza a la base de Brönsted más débil. La *velocidad* de la reacción de desplazamiento en el C de un sustrato dado depende de la actividad nucleofílica de la base que ataca. La basicidad y la actividad nucleofílica difieren, como se muestra a continuación:



Problema 7.6 Qué generalizaciones se pueden hacer acerca de la relación de basicidad y actividad nucleofílica, a partir de las siguientes velocidades relativas de desplazamientos nucleofílicos:

a) $OH^- \gg H_2O$ y $NH_2^- \gg NH_3$ *b*) $H_3C{:}^- > {:}\ddot{O}H^- > {:}\ddot{F}{:}^-$

c) ${:}\ddot{I}{:}^- > {:}\ddot{Br}{:}^- > {:}\ddot{Cl}{:}^- > {:}\ddot{F}{:}^-$ *d*) $CH_3O^- > OH^- > CH_3COO^-$ ◀

a) Las bases son mejores nucleófilos que sus ácidos conjugados.
b) Al ir de izquierda a derecha en la Tabla Periódica la basicidad y la actividad nucleofílica están directamente relacionadas: ambas van en sentido decreciente.
c) Al descender en un Grupo de la Tabla Periódica, la basicidad y la actividad nucleofílica están inversamente relacionadas, ya que la actividad nucleofílica aumenta y la basicidad disminuye.
d) Cuando los sitios básicos y los sitios nucleofílicos están en el mismo átomo (aquí, un O), la nucleofilidad va paralela a la basicidad.

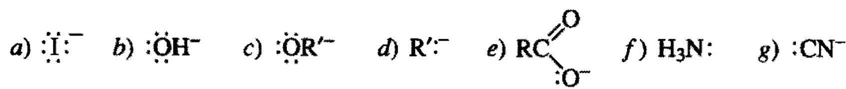
El orden en el problema 7.6 *c*) puede ocurrir porque los electrones de valencia de un átomo más grande podrían estar más disponibles para el enlace con el C, por hallarse alejados del núcleo y estar unidos a este con menos firmeza. Alternativamente, la mayor facilidad de distorsión de la capa de valencia (polaridad inducida) hace más fácil el acercamiento del átomo más grande al átomo de C. Esta propiedad se llama polarizabilidad. Las especies más grandes y más polarizables (por ejemplo, I, Br, S y P) presentan una actividad nucleofílica mayor y se conocen como **bases débiles**. Las bases más pequeñas y más débilmente polarizables (por ejemplo, N, O y F) tienen una actividad nucleofílica menor y se conocen como **bases fuertes**.

Problema 7.7 Explique por qué el orden de reactividad del problema 7.6 *c*) se observa en solventes no polares, solventes apróticos débilmente polares y solventes próticos polares, pero es inverso en los solventes apróticos polares. ◀

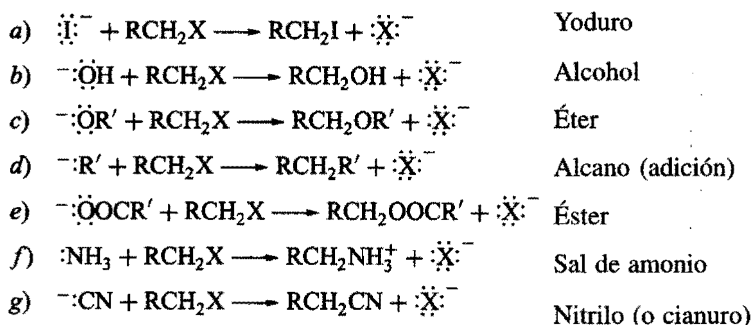
En solventes no polares y solventes apróticos débilmente polares, las sales de $:Nu^-$ se presentan en pares iónicos (o grupos iónicos) en donde los cationes cercanos disminuyen la reactividad del anión. Ya que con un catión dado el par iónico es más fuerte con el ion F^-, el más pequeño, y más débil con el ion I^-, el más grande, la

reactividad de X^- disminuye a medida que el tamaño del anión se reduce. En los solventes próticos polares, el enlace de hidrógeno, que también reduce la reactividad de X^-, es el más débil con el ion más grande, haciendo que este último otra vez sea más reactivo. Los solventes apróticos polares solvatan únicamente los cationes, dejando libres los aniones. La reactividad de todos los cationes se amplía pero el efecto es más pronunciado en el anión más pequeño. Por tanto, el orden del problema 7.6 *c*) es inverso.

Problema 7.8 Escriba las ecuaciones para la reacción de RCH_2X con



y clasifique el grupo funcional de cada producto.



Problema 7.9 Compare la efectividad como grupos salientes de los aniones acetato (CH_3COO^-), fenóxido ($C_6H_5O^-$) y bencensulfonato ($C_6H_5SO_3^-$), si la fuerza de sus ácidos conjugados está dada por los valores de pK_a 4.5, 10.0 y 2.6, respectivamente.

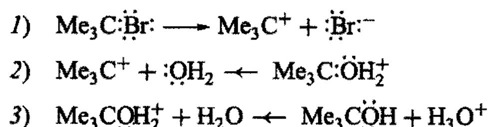
El mejor grupo saliente es la base más débil, $C_6H_5SO_3^-$; el peor es el $C_6H_5O^-$, que es la base más fuerte.

Los sulfonatos son grupos salientes excelentes, mucho mejores que los halogenuros. Uno de los mejores grupos salientes (10^8 veces mejor que el Br^-) es el $CF_3.SO_3^-$, llamado **triflato**.

1. Mecanismos S_N1 y S_N2

En la tabla 7-1 se presentan los dos principales mecanismos de desplazamiento nucleofílico.

Problema 7.10 Determine los tres pasos para el mecanismo de la hidrólisis S_N1 de Rx terciario, Me_3CBr.



Problema 7.11 Dé ejemplos de los cuatro tipos de carga de las reacciones S_N2, como se muestra en la primera línea de la tabla 7-1.

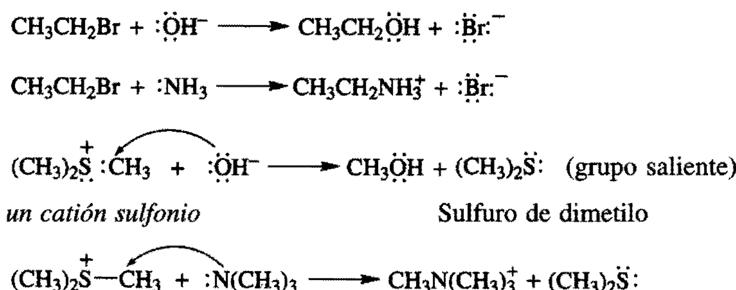


Tabla 7-1

	S_N1	S_N2
Pasos	Dos: (1) $R{:}X \xrightarrow{\text{lento}} R^+ + {:}X^-$ (carbocatión) (2) $R^+ + {:}NuH \xrightarrow{\text{rápido}} RNuH^+$	Uno: $R{:}X + {:}Nu^- \longrightarrow RNu + {:}X^-$ o $R{:}X + {:}Nu \longrightarrow RNu^+{:}X^-$ o $R{:}X^+ + Nu^- \longrightarrow RNu + X{:}$ o $R{:}X^+ + Nu \longrightarrow RNu^+ + X{:}$
Velocidad	$= k[RX]$ primer orden	$= k[RX][{:}Nu^-]$ segundo orden
ET del paso lento	$\overset{\delta+}{C}---\overset{\delta-}{:X}$	$\overset{\delta-}{:Nu}---C---\overset{\delta-}{X}$ (con: Nu^-)
Molecularidad	Unimolecular	Bimolecular
Estereoquímica	Inversión y racemización	Inversión (ataque posterior)
Reactividad Estructura de R Factor determinante Naturaleza de X Efecto del solvente sobre la velocidad	 $3° > 2° > 1° > CH_3$ Estabilidad de R^+ $RI > RBr > RCl > RF$ Aumento de velocidad en solventes polares	 $CH_3 > 1° > 2° > 3°$ Impedimento estérico en el grupo R $RI > RBr > RCl > RF$ Con Nu^- existe un gran aumento de la velocidad en los solventes apróticos polares
Efecto del nucleófilo	El R^+ reacciona con solventes nucleofílicos y no con $:Nu^-$ **(solvólisis)**, excepto cuando R^+ es relativamente estable	La velocidad depende de la nucleofilidad $I^- > Br^- > Cl^-$; $RS{:}^- > RO{:}^-$ El equilibrio se desplaza hacia la base de Brönsted más débil
Catálisis	Ácido de Lewis, por ejemplo, Ag^+, $AlCl_3$, $ZnCl_2$	(1) Solvente aprótico polar (2) Transferencia de fase
Competencia, reacción	Eliminación, transposición o reordenamiento	Eliminación, especialmente con el RX terciario en una base de Brönsted fuerte

Problema 7.12 *a*) Realice una representación del orbital para una reacción S_N2 con (*S*)-RCHDX y $:Nu^-$, si en el estado de transición el C en donde ocurre el desplazamiento utiliza orbitales híbridos sp^2. *b)* ¿Cómo explica esta representación i) la inversión, ii) el orden de reactividad $3° > 2° > 1°$? ◄

a) *Véase* la figura 7-1.

b) i) La reacción se inicia cuando el nucleófilo se empieza a superponer con la cola del orbital híbrido sp^3 que sujeta a X. Para que la cola se convierta en la cabeza, la configuración tiene que cambiar; se presenta la inversión. ii) Cuando los H en el C atacado se reemplazan con los R, el ET se vuelve más poblado y tiene una entalpía mayor. Con un RX terciario hay un $\Delta H^{\ddagger}$ más alto y una velocidad más baja.

Problema 7.13 *a*) Represente un ET de la reacción S_N1 que asigne a las moléculas (HS:) del solvente prótico nucleofílico, un rol necesario para solvatar el ion. *b*) Considerando esta representación, explique por qué i) la reacción es de primer orden; ii) R^+ reacciona con el solvente y no con nucleófilos más fuertes que pueden estar presentes; iii) se realiza la catálisis con Ag^+; iv) cuanto más estable es el R^+, tanto menor es la inversión y mayor la racemización que se presenta. ◄

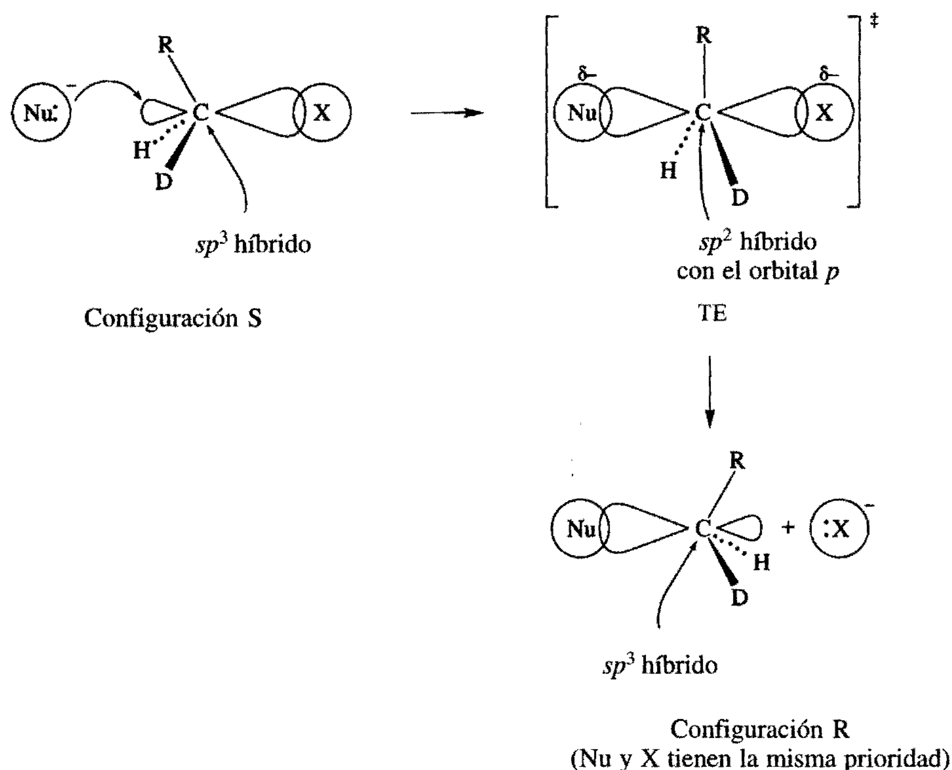
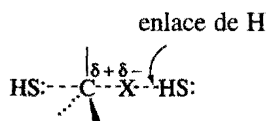


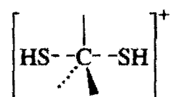
Fig.7-1

a)

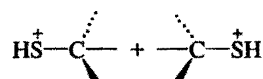


ET de S_N1 asistido por el solvente

b) i) Aunque el solvente HS: aparece en el ET, los solventes no están en la expresión de velocidad. ii) HS: ya está parcialmente enlazado, vía la solvatación, con el R^+ incipiente. iii) La Ag^+ tiene una afinidad más fuerte por el X^- que la que tiene por una molécula de solvente; la disociación de X^- se acelera. iv) La molécula de HS: que solvata un R^+ inestable es más apta para formar un enlace, causando la inversión. Cuando R^+ es estable, el ET da un producto intermedio que reacciona con otra molécula de HS: para dar un catión solvatado simétricamente,



que colapsa para dar un producto racémico:



Cuanto más estable es R^+, tanto más selectivo es y más puede reaccionar con el anión nucleofílico Nu^-. ◀

Problema 7.14 Establezca las diferencias entre los estados de transición S_N1 y S_N2. ◀

1. En el estado de transición S_N1 *existe una carga positiva considerable sobre* el C; el enlace entre el grupo de ataque y los grupos salientes con C es mucho más débil. Existe poca o ninguna carga en el C del estado de transición S_N2.
2. El estado de transición S_N1 se alcanza por la separación del grupo saliente; el estado de transición S_N2 por el ataque de $:Nu^-$ o :Nu.
3. El $\Delta H^‡$ del estado de transición S_N1 (y la velocidad de la reacción) depende de la estabilidad del R^+ incipiente. Cuando R^+ es más estable, $\Delta H^‡$ es menor y la velocidad es mayor. El $\Delta H^‡$ del estado de transición S_N2 depende de los efectos estéricos. Cuando existen más R en el C atacado o cuando el $:Nu^-$ que ataca es más voluminoso, $\Delta H^‡$ es mayor y la velocidad es menor.

Problema 7.15 ¿Cómo se puede evaluar la estabilidad de un R^+ intermedio en una reacción S_N1 a partir de su diagrama de entalpía-reacción? ◀

El R^+ intermedio es un descenso entre dos picos del estado de transición. Los R^+ más estables tienen descensos más profundos y difieren menos en energía con respecto a los reactantes y los productos.

Problema 7.16 *a*) Formule $(CH_3)_3COH + HCl \rightarrow (CH_3)_3CCl + H_2O$ como una reacción S_N1. *b*) Formule la reacción $CH_3OH + HI \rightarrow CH_3I + H_2O$ como una reacción S_N2. ◀

a) **Paso 1** $\underset{\text{base}_1}{(CH_3)_3COH} + \underset{\text{ácido}_2}{HCl} \xrightleftharpoons{\text{rápido}} \underset{\substack{\text{ácido}_1 \\ \textit{ion oxonio}}}{(CH_3)_3C\overset{+}{O}H_2} + \underset{\text{base}_2}{Cl^-}$

Paso 2 $(CH_3)_3C\overset{+}{O}H_2 \xrightleftharpoons{\text{lento}} (CH_3)_3C^+ + H_2O$

Paso 3 $(CH_3)_3C^+ + Cl^- \xrightarrow{\text{rápido}} (CH_3)_3CCl$

b) **Paso 1** $CH_3OH + HI \xrightleftharpoons{\text{rápido}} CH_3\overset{+}{O}H_2 + I^-$

Paso 2 $:\ddot{I}:^- + H_3C(OH_2^+) \xrightarrow{\text{lento}} ICH_3 + H_2O$

Problema 7.17 El ROH no reacciona con NaBr, pero si se agrega H_2SO_4 forma el RBr. Explique esta reacción. ◀

El Br^- es una base de Brönsted demasiado débil y no puede desplazar la base OH^- fuerte. En medio ácido, se forma primero el $R\overset{+}{O}H_2$. Ahora, el Br^- desplaza al H_2O, que es una base muy débil y un buen grupo saliente.

Problema 7.18 El (*S*)-(+)-CH_3CHBr-*n*-C_6H_{13} ópticamente puro tiene $[\alpha]_D^{25} = +36.0°$. Una muestra parcialmente racemizada que tiene una rotación específica de +30° reacciona con NaOH diluido para formar (*R*)-(−)-$CH_3CH(OH)$-*n*-C_6H_{13} ($[\alpha]_D^{25} = -5.97°$), cuya rotación específica es −10.3° cuando está ópticamente puro. *a*) Escriba una ecuación para la reacción, usando las fórmulas de proyección. *b*) Calcule el porcentaje de pureza óptica del reactante y del producto. *c*) Calcule los porcentajes de racemización e inversión. *d*) Calcule los porcentajes del ataque frontal y posterior. *e*) Plantee una conclusión en relación con las reacciones de los halogenuros de alquilo secundarios. *f*) ¿Qué cambios en las condiciones aumentarían la inversión? ◀

a) $H\ddot{O}:^- + CH_3\text{—}\underset{H}{\overset{C_6H_{13}}{|}}\text{—}\ddot{B}r: \longrightarrow HO\text{—}\underset{H}{\overset{C_6H_{13}}{|}}\text{—}CH_3 + :\ddot{B}r:^-$

(S) (R)

b) El porcentaje de enantiómero ópticamente activo (pureza óptica) se calcula dividiendo la rotación específica observada para ese enantiómero puro y multiplicando el cociente por 100%. Las purezas ópticas son:

$$\text{Bromuro} = \frac{+30°}{+36°}(100\%) = 83\% \qquad \text{Alcohol} = \frac{-5.97°}{-10.3°}(100\%) = 58\%$$

c) El porcentaje de inversión se calcula dividiendo el porcentaje de alcohol ópticamente activo de la configuración opuesta por el del bromuro que reacciona. El porcentaje de racemización es la diferencia entre este porcentaje y 100%.

$$\text{Porcentaje de la inversión} = \frac{58\%}{83\%}(100\%) = 70\%$$

$$\text{Porcentaje de la racemización} = 100\% - 70\% = 30\%$$

d) La inversión implica solamente ataque posterior, mientras la racemización resulta de ataques frontal y posterior iguales. El porcentaje de la reacción posterior es la suma de la inversión y la mitad de la racemización; el porcentaje del ataque frontal es la mitad restante del porcentaje de la racemización.

$$\text{Porcentaje de reacción posterior} = 70\% + \tfrac{1}{2}(30\%) = 85\%$$

$$\text{Porcentaje de reacción frontal} = \tfrac{1}{2}(30\%) = 15\%$$

e) El mayor porcentaje de la inversión indica principalmente una reacción de S_N2, mientras que el porcentaje menor de la racemización indica algo de dirección hacia S_N1. Esta dualidad del mecanismo de reacción es típica de los halogenuros de alquilo secundarios.

f) La velocidad de la reacción S_N2 aumenta al elevarse la concentración del nucleófilo; en este caso, OH^-.

Problema 7.19 Calcule los siguientes resultados estereoquímicos:

$$C_6H_5-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-Br \xrightarrow{H_2O} HO-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-C_6H_5 + HBr \quad \text{2\% inversión, 98\% racemización}$$

$$C_6H_5-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-Br \xrightarrow{CH_3OH} CH_3O-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}-C_6H_5 + HBr \quad \text{27\% inversión, 73\% racemización}$$ ◀

El H_2O es más nucleofílico y polar que el CH_3OH, y resulta mejor para reaccionar y dar $HS{:}\text{---}\overset{\delta+}{R}\text{---}{:}SH$ (*véase* el problema 7.13), llevando a la racemización.

Problema 7.20 El NH_3 reacciona con el RCH_2X para formar una sal de amonio, $RCH_2NH_3^+\ X^-$. Demuestre el estado de transición, e indique las cargas parciales. ◀

$$\overset{\delta+}{H_3N{:}}\text{---}\overset{H}{\underset{H\ \ R}{C}}\text{---}\overset{\delta-}{{:}X}$$

El N gana $\delta+$ cuando comienza a formar un enlace.

Problema 7.21 En el $H_2C{=}CHCH_2Cl$ el solvente se descompone más rápido que el $(CH_3)_2CHCl$. Explique esta reacción. ◀

La solvólisis pasa por un mecanismo S_N1. La velocidad relativa de los diferentes reactantes en reacciones S_N1 depende de la estabilidad de los carbocationes intermedios. $H_2C{=}CHCH_2Cl$ es más reactivo porque

$$[H_2C \mathbin{=\!=} CH \mathbin{=\!=} CH_2]^+$$

es más estable que $(CH_3)_2CH^+$. (*Véase* el problema 6.35 para una explicación correspondiente a la estabilidad de un radical alilo.)

Problema 7.22 En términos de *a*) el efecto inductivo y *b*) los factores estéricos, calcule la estabilidad decreciente de R^+:

$$Me_3\overset{+}{C} > Me_2\overset{+}{C}H > Me\overset{+}{C}H_2 > \overset{+}{C}H_3$$ ◀

a) Comparado con el H, R tiene un efecto inductivo de liberación de electrones. Reemplazar los H en el C positivo por CH_3 dispersa la carga positiva y de ese modo estabiliza a R^+.

b) La aceleración estérica también contribuye a este orden en la estabilidad de R^+. Parte de la fuerza estérica de los tres Me en el enlace $Me_3C—Br$, separado por un ángulo de 109° (sp^3), se elimina luego de lograr una separación de 120° en R^+ con un C que utiliza orbitales híbridos sp^2.

Los carbocationes han sido preparados como especie de larga vida mediante la reacción de $RF + SbF_5 \rightarrow R^+ + SbF_6^-$. El SbF_5, un líquido covalente, se conoce como un **superácido** porque es un ácido de Lewis más fuerte que R^+.

Problema 7.23 ¿Cómo establece el mecanismo S_N1 un carbocatión intermedio para la hidrólisis de 2-bromo-3-metilbutano a bromuro de alquilo secundario, para dar exclusivamente el alcohol terciario 2-metil-2-butanol? ◀

El paso lento inicial es la disociación al catión secundario 1,2-dimetilpropil. Un corrimiento del hidruro produce el carbocatión terciario más estable, el cual reacciona con el H_2O para formar el alcohol terciario.

$$CH_3—\underset{Br}{CH}—\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}—CH_3 \xrightarrow[\text{lento}]{} Br^- + CH_3—\overset{+}{C}H—\overset{CH_3}{\underset{(H)}{C}}—CH_3 \quad (2°)$$

$$\downarrow \sim{:}H^-$$

$$CH_3—\underset{H}{CH}—\overset{CH_3}{\underset{+}{C}}—CH_3 \ (3°) \xrightarrow[\text{rápido}]{2H_2O} CH_3—\underset{H}{CH}—\overset{CH_3}{\underset{OH}{C}}—CH_3 + H_3\overset{+}{O}$$

Problema 7.24 El RBr reacciona con $AgNO_2$ para dar RNO_2 y RONO. Explique la reacción. ◀

El ion nitrito,

$$\left[:\ddot{N} \begin{matrix} \nearrow \ddot{O}: \\ \searrow \ddot{O}: \end{matrix} \right]^-$$

tiene dos sitios nucloefílicos diferentes: el N y cualquiera de los O. La reacción con el par no compartido sobre el N da el RNO_2, mientras que el RONO se forma por la reacción sobre el O. [Los aniones con dos sitios nucleofílicos se conocen como aniones **bidentados**].

2. Rol del solvente

Los solventes polares estabilizan y reducen las entalpías de los reactantes cargados y de los estados de transición cargados. Cuanto más difusa es la carga de la especie, tanto menos efectiva es la estabilización del solvente polar.

Problema 7.25 En términos de la teoría del estado de transición, calcule los siguientes efectos del solvente: *a)* la velocidad en la solvólisis de un RX terciario aumenta a medida que aumenta la polaridad del solvente prótico nucleofílico (:SH), por ejemplo,

$$H_2O > HCOOH > CH_3OH > CH_3COOH$$

b) La velocidad de la reacción S_N2 $:Nu^- + RX \rightarrow RNu + :X^-$ disminuye ligeramente a medida que la polaridad del solvente prótico aumenta. *c)* La velocidad de la reacción S_N2 $:Nu + RX \rightarrow RNu^+ + :X^-$ aumenta cuando a polaridad del solvente aumenta. *d)* La velocidad de reacción en *b)* aumenta mucho más en un solvente aprótico polar. *e)* La velocidad de la reacción en *b)* es menor en solventes no polares que en solventes apróticos polares. ◀

Véase la tabla 7-2.

Tabla 7-2

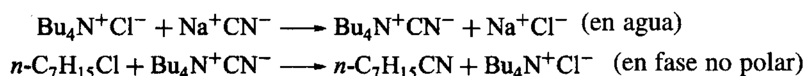
Estado fundamental (EF)	ET	Carga relativa	Efecto del cambio de solvente	$\Delta H^{\ddagger}$	Velocidad
a) RX + HS:	HS- - -$\overset{\delta+}{R}$- - -$\overset{\delta-}{X}$- - -HS:	Ninguna en EF; carga en ET	Un *H* menor de ET	Disminuye	Aumenta
b) RX + Nu^-	$\overset{\delta-}{Nu}$- - -R- - -$\overset{\delta-}{X}$	Llena en EF; difusa en ET	Un *H* menor de EF; un *H* mucho menor de ET	Aumenta	Disminuye
c) RX + Nu	$\overset{\delta+}{Nu}$- - -R- - -$\overset{\delta-}{X}$	Ninguna en EF; carga en ET	Un *H* menor de ET	Disminuye	Aumenta
d) Igual que (*b*)			Un gran aumento en el *H* de EF* Un aumento en el *H* de ET	Disminuye	Aumenta

*Los solventes apróticos no solvatan aniones.

e) En solventes no polares, Nu^- es menos reactivo porque es un par iónico con su catión contrario, M^+.

Las reacciones S_N2 con los Nu^- son típicas de las reacciones entre sales solubles en agua y sustratos orgánicos que son solubles solamente en solventes no polares. Estos reactantes incompatibles pueden hacer que se mezclen añadiendo pequeñas cantidades **de catalizadores de transferencia de fase**, como las sales de amonio cuaternario, $Q^+ A^-$. Q^+ tiene una parte iónica soluble en agua y grupos R no polares que tienden a ser solubles en el solvente no polar. De ahí que Q^+ se encuentra entre los dos solventes inmiscibles mientras transporta el Nu^-, como $Q^+ Nu^-$, hacia el solvente polar; allí, Nu^- reacciona rápidamente con el sustrato orgánico. Entonces, Q^+ regresa al agua mientras transporta al grupo saliente, X^-, como $Q^+ X^-$. Dado que la carga positiva del N de Q^+ está rodeada por los grupos R, el par iónico entre Nu^- y Q^+ queda suelto, y Nu^- queda bastante libre y es muy reactivo.

Problema 7-26 Escriba las ecuaciones y explique el uso del cloruro de tetrabutil-amonio, $Bu_4N^+Cl^-$, para facilitar la reacción entre el 1-heptilcloruro y el ion cinauro. ◀

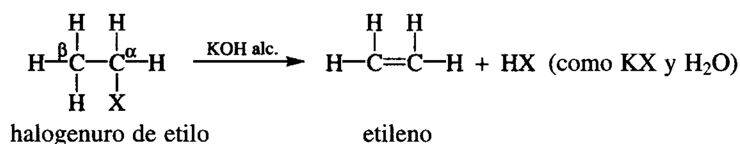


$$Bu_4N^+Cl^- + Na^+CN^- \longrightarrow Bu_4N^+CN^- + Na^+Cl^- \quad \text{(en agua)}$$
$$n\text{-}C_7H_{15}Cl + Bu_4N^+CN^- \longrightarrow n\text{-}C_7H_{15}CN + Bu_4N^+Cl^- \quad \text{(en fase no polar)}$$

El catalizador de transferencia de fase, $Bu_4N^+Cl^-$, reacciona con CN^- para formar una sal de cianuro cuaternario que es ligeramente soluble en la fase orgánica debido a los grupos butilo no polares y voluminosos. La reacción con CN^- para formar el nitrilo es rápida porque no se solvata ni forma pares iónicos en la fase orgánica; es un nucleófilo libre y fuerte. El catalizador de transferencia de fase, regenerado en la fase orgánica, regresa a la fase acuosa y el proceso de la cadena se propaga.

REACCIONES DE ELIMINACIÓN

En una reacción de eliminación β (deshidrohalogenación), un halógeno y un átomo de hidrógeno se remueven de átomos de carbono adyacentes para formar un doble enlace entre los dos C. Por lo común, el reactivo que se utiliza para remover el HX es la base fuerte KOH en etanol (cf. sección 6.2).



bromuro de *n*-propilo $CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{\text{KOH alc.}} CH_3CH{=}CH_2$ Propeno

cloruro de *sec*-butilo $CH_3CHClCH_2CH_3 \xrightarrow{\text{KOH alc.}} CH_3CH{=}CHCH_3$ 2-buteno (principalmente *trans*)

1. Mecanismos E1 y E2

Los dos principales mecanismos para las eliminaciones β que implican el retiro de un H y un grupo funcional adyacente se conocen como **E1** y **E2**. Sus características se comparan y resumen en la tabla 7-3. Un tercer mecanismo $\mathbf{E_{1cb}}$, se observa ocasionalmente. En la tabla 7-4 se comparan las reacciones **E2** y $\mathbf{S_N2}$.

Problema 7.27 *a)* ¿Por qué los halogenuros de alquilo rara vez pasan por la reacción E1? *b)* ¿Cómo se puede promover el mecanismo E1? ◀

a) RX reacciona a través del mecanismo E1 solamente cuando la base es débil y tiene una concentración muy baja; cuando la base se vuelve más fuerte y más concentrada, el mecanismo E2 comienza a prevalecer. De otro lado, si la base es demasiado débil o se encuentra demasiado diluida, el R^+ reacciona con el solvente nucleofílico para dar el producto S_N1; en solventes no polares, el RX no reacciona.

b) Mediante el uso de catalizadores como Ag^+, que ayuda a alejar al grupo saliente X^-.

2. Efecto isotópico H-D

El enlace C—H se rompe a una velocidad mayor que el enlace C—D más fuerte. La razón de las constantes de velocidad k_H/k_D, mide este **efecto isotópico H-D**. La observación de un efecto isotópico indica que ocurrió el rompimiento del enlace C—H en el paso de control de la velocidad.

Problema 7.28 ¿Por qué con una base fuerte el CH_3CH_2I pierde el HI, más rápido de lo que pierde el DI? ◀

Estas son dos reacciones E2 en donde los enlaces C—H o C—D se rompen en el paso de control de la velocidad. Por consiguiente, el efecto isotópico H-D es el responsable de la mayor velocidad de reacción de CH_3CH_2I.

Problema 7.29 Explique el hecho de que mientras el 2-bromopentano sufre de deshidrohalogenación con el $C_2H_5O^-K^+$ para dar, principalmente, 2-penteno (el producto de Saytzeff), con el $Me_3CO^-K^+$ da principalmente 1-penteno (el producto de **Hoffman**, anti-Saytzeff). ◀

Como el Me_3CO^- es una base voluminosa, su ataque presenta más impedimento estérico en el H secundario que en el H primario. Con Me_3CO^-,

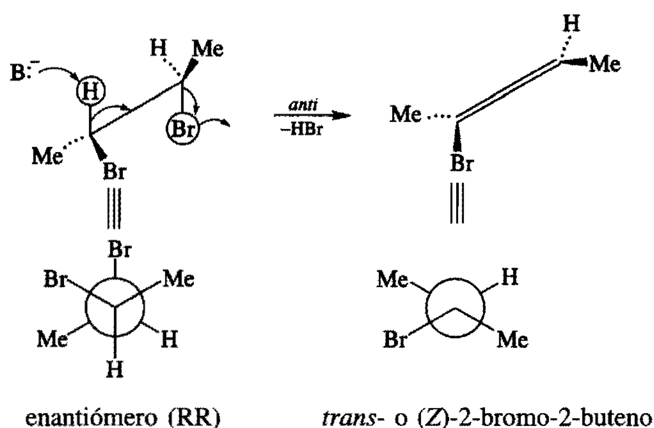
$$\underset{\text{producto principal}}{CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_3} \xleftarrow[\text{menos impedimento}]{-H^1Br} \boxed{\underset{H^1}{CH_2}-\underset{Br}{CH}-\underset{H^2}{CH}CH_2CH_3} \xrightarrow[\text{más impedimento}]{-H^2Br} \underset{\text{producto menor}}{CH_3CH{=}CHCH_2CH_3}$$

Problema 7.30 Suponiendo que la eliminación *anti* se favorece, ilustre la estereoespecificidad de la deshidrohalogenación E2, prediciendo los productos que se forman a partir de *a)* *meso*-2,3-dibromobutano y *b)* cualquiera de los enantiómeros del 2,3-dibromobutano. Utilice las proyecciones de cuña-banco de sierra y de Newman. ◀

meso *cis*- o (*E*)-2-bromo-2-buteno

Tabla 7.3

	E1	E2
Pasos	Dos: (1) H—C—C—L $\xrightarrow{\text{lento}}$ H—C—C^+ + L^- Producto intermedio R^+ (2) (H)—C—C^+ $\xrightarrow[-H^+]{\text{rápido}}$ —C=C—	Uno: B^- + H—C—C—L → B:H + C=C + :L^-
Estados de transición	H—C—C$^{\delta+}$---L$^{\delta-}$---HS: solvente; HS$^{\delta+}$:---H---C=C$^{\delta+}$	B$^{\delta-}$:---H—C=C—L---HS: $\delta-$
	Indica E1	Indica E2
Cinética	Primer orden Velocidad = k[RL] La ionización determina la velocidad Unimolecular	Segundo orden Velocidad = k[RL][:B^-] Bimolecular
Estereoquímica	No estereoespecífica	Eliminación *anti* (*syn* cuando *anti* es imposible)
Reactividad orden factor	3° > 2° > 1° RX Estabilidad de R^+	3° > 2° > 1° RX Estabilidad de alquenos (regla de Saytzeff)
Reordenamientos	Comunes	Ninguno
Efecto del isótopo de deuterio	Ninguno	Observado
Reacción de competencia	S_N1, S_N2	S_N2
Regioselectividad	Saytzeff	(*véase* el problema 7.33)
	Favorece E1	Favorece E2
Grupo alquilo	3° > 2° > 1°	3° > 2° > 1°
Pérdida de H	Ningún efecto	Aumento de acidez
Fuerza de la base Concentración	Débil Baja	Fuerte Alta
Grupo saliente	Base débil $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$	Base débil $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$
Catálisis	Ag^+	Transferencia de fase
Solvente	Prótico polar	Aprótico polar



enantiómero (RR) *trans-* o (*Z*)-2-bromo-2-buteno

Tabla 7-4

	Favorece E2	Favorece S_N2
Estructura de R	3° > 2° > 1°	1° > 2° > 3°
Reactivo	Base de Brönsted voluminosa y fuerte (por ejemplo, Me_3CO^-)	Nucleófilo fuerte
Temperatura	Alta	Baja
Solvente de baja polaridad	Sí	No
Estructura de L	I > Br > Cl > F	I > Br > Cl > F
	Favorece E2	Favorece S_N1
Estructura de R	3° > 2° > 1°	3° ≫ 2° > 1°
Base Fuerza Concentración	Fuerte Alta	Muy débil Baja
Estructura de L	I > Br > Cl ≫ F	I > Br > Cl ≫ F

Problema 7.31 Explique los porcentajes de los productos i) $(CH_3)_2CHOC_2H_5$ y ii) $CH_3CH{=}CH_2$, de la reacción de $CH_3CHBrCH_3$ con

a) $C_2H_5ONa/C_2H_5OH \rightarrow$ 79% ii) +21% (i) *b*) $C_2H_5OH \rightarrow$ 3% ii) +97% (i) ◀

a) $C_2H_5O^-$ es una base fuerte y predomina E2. *b*) C_2H_5OH es débilmente básica pero nucleofílica, y se favorece la reacción S_N1.

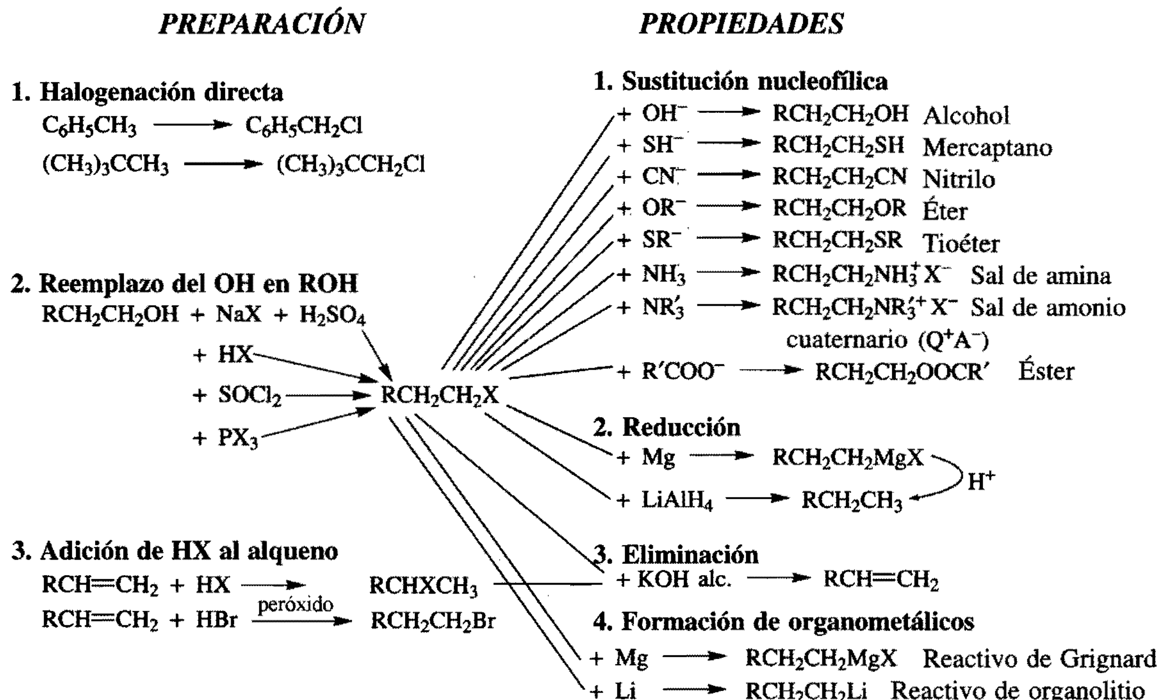
Problema 7.32 Explique las siguientes observaciones: *a*) En un solvente polar como el agua, las reacciones S_N1 y E1 de un RX terciario tienen la misma velocidad. *b*) $(CH_3)_3CI + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + HI$ con excepción de $(CH_3)_3CI + OH^- \rightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + H_2O + I^-$. ◀

a) El paso de control de la velocidad para las reacciones E1 y S_N1 es el mismo:



por consiguiente, las velocidades son las mismas. *b)* En un solvente nucleofílico en ausencia de una base fuerte, un RX terciario sufre una solvólisis S_N1. En presencia de una base fuerte (OH^-) un RX terciario experimenta principalmente una eliminación E2.

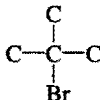
7.4 RESUMEN DE LA QUÍMICA DE LOS HALOGENUROS DE ALQUILO



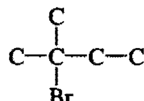
Problemas complementarios

Problema 7.33 Escriba la estructura del único halogenuro terciario que tiene la fórmula $C_5H_{11}Br$. ◀

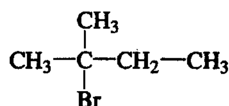
Para que el halogenuro sea *terciario*, el Br tiene que estar unido al C que está unido a los otros tres C; es decir, a ninguno de los H. Esto permite el ordenamiento estructural



que involucra a los cuatro C. Se tiene que agregar un quinto C, el cual debe estar unido a uno de los C en el C central, lo que da:



y con los H



2-bromo-2-metilbutano

Problema 7.34 En la sustitución de un H por un Cl en los isómeros de C_5H_{12}, *a)* ¿cuál isómero produce solamente un halogenuro primario?, *b)* ¿qué isómeros producen halogenuros secundarios?, *c)* ¿cuál isómero da un halogenuro terciario? ◀

a) 2,2-dimetilpropano. *b)* $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ produce 2-cloropentano y 3-cloropentano. 2-metilbutano produce 2-cloro-3-metilbutano. *c)* 2-metilbutano produce 2-cloro-2-metilbutano.

Problema 7.35 Complete la tabla siguiente:

	Sustancia	*Tratada con*	*Produce*
1.	CH_3CH_3	*a)*	CH_3CH_2Cl
2.	*b)*	$SOCl_2$	$CH_3CH(Cl)CH_3$
3.	*c)*	Br_2	$CH_3CH(Br)CH_2Br$
4.	$CH_3CH{=}CH_2$	HBr, peróxidos	*d)*

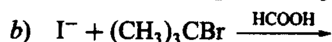
◀

a) Cl_2, UV *b)* $CH_3CH(OH)CH_3$ *c)* $CH_3CH{=}CH_2$ *d)* $CH_3CH_2CH_2Br$

Problema 7.36 Halle el producto orgánico en las siguientes reacciones de sustitución. El solvente aparece encima de la flecha.



a) $HS^- + CH_3CH_2CHBrCH_3 \xrightarrow{CH_3OH}$



b) $I^- + (CH_3)_3CBr \xrightarrow{HCOOH}$



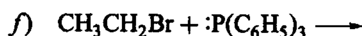
c) $CH_3CH_2Br + AgCN \longrightarrow$ 2 productos



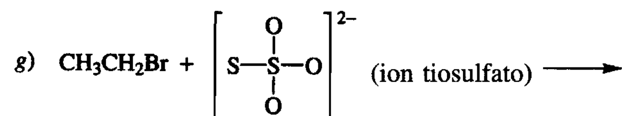
d) $CH_3CHBrCH_3 + CH_3\ddot{N}H_2 \longrightarrow$



e) $CH_3CHBrCH_3 + (CH_3)_2\ddot{S}: \longrightarrow$



f) $CH_3CH_2Br + :P(C_6H_5)_3 \longrightarrow$ ◀



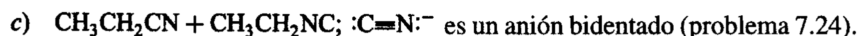
g) CH_3CH_2Br + $[S{-}SO_3]^{2-}$ (ion tiosulfato) ⟶



a) $CH_3CH_2CHSHCH_3$ (un mercaptano)



b) $(CH_3)_3COCH$ (con O=C); 3°RX experimenta una solvólisis S_N1.



c) $CH_3CH_2CN + CH_3CH_2NC$; $:C{\equiv}N:^-$ es un anión bidentado (problema 7.24).

d) $\left[(CH_3)_2CH\overset{H}{\underset{H}{N}}CH_3\right]^+$ Br^-; una sal de amonio.

e) $[(CH_3)_2CHS(CH_3)_2]^+Br^-$; una sal de sulfonio.

f) $[CH_3CH_2P(C_6H_5)_3]^+Br^-$; una sal de fosfonio.

g) $CH_3CH_2—S—\overset{O}{\underset{O}{S}}—O^-$; S es un sitio más nucleofílico que el O.

Problema 7.37 Explique la observación de que las cantidades catalíticas de KI aumentan la velocidad de reacción de RCH_2Cl con OH^- para dar el alcohol RCH_2OH. ◀

Dado que I^- es un mejor nucleófilo que OH^-, reacciona rápidamente con RCH_2Cl para dar RCH_2I. Sin embargo, dado que el I^- es mucho mejor como grupo saliente que el Cl^-, el RCH_2I reacciona con el OH^- más rápido que el RCH_2Cl. Solamente se necesita una cantidad catalítica de I^-, porque el I^- regenerado se recicla en la reacción.

$$RCH_2Cl + OH^- \xrightarrow{\text{más lento}} RCH_2OH + Cl^-$$

$$RCH_2Cl \xrightarrow{+I^-\text{(rápido)}} RCH_2I \xrightarrow{+OH^-\text{(rápido)}\ -I^-} RCH_2OH$$

Problema 7.38 Explique los siguientes productos a partir de la reacción de $CH_3CHOHC(CH_3)_3$ con HBr: *a*) $CH_3CHBrC(CH_3)_3$, *b*) $H_2C{=}CHC(CH_3)_3$, *c*) $(CH_3)_2CHCHBr(CH_3)_2$, *d*) $(CH_3)_2CH{=}CH(CH_3)_2$, *e*) $(CH_3)_2$ $(CH_3)_2CH\underset{CH_3}{C}{=}CH_2$ ◀

Para este alcohol secundario, la formación del ion oxonio va seguida por una pérdida de H_2O para dar un carbocatión secundario que se reordena para formar un carbocatión terciario. Ambos carbocationes reaccionan de dos maneras: forman enlaces con el Br^- para dar bromuros de alquilo o pierden el H^+ para producir alquenos.

$$CH_3CHOHC(CH_3)_3 \xrightarrow{HBr} CH_3\underset{\overset{+}{O}H_2}{C}HC(CH_3)_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3\overset{+}{C}HC(CH_3)_3 \text{ (carbocation 2°)}$$

$$CH_3\overset{+}{C}HC(CH_3)_3 \xrightarrow{+Br^-} CH_3CHBrC(CH_3)_3 \quad a)$$

$$CH_3\overset{+}{C}HC(CH_3)_3 \xrightarrow{-H^+} H_2C{=}CHC(CH_3)_2 \quad b)$$

$$CH_3\overset{+}{C}HC(CH_3)_3 \xrightarrow{-:CH_3} (CH_3)_2CH\overset{+}{C}(CH_3)_2 \text{ (carbocation 3°)}$$

$$(CH_3)_2CH\overset{+}{C}(CH_3)_2 \xrightarrow{+Br^-} (CH_3)_2CHCBr(CH_3)_2 \quad c)$$

$$(CH_3)_2CH\overset{+}{C}(CH_3)_2 \xrightarrow{-H^+} (CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2 \quad d) \quad + \quad (CH_3)_2CH\overset{CH_3}{C}{=}CH_2 \quad e)$$

Problema 7.39 Muestre los pasos para lograr las siguientes conversiones:

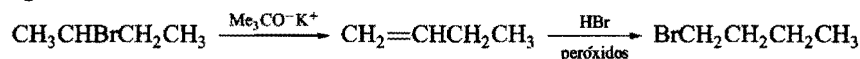
a) $BrCH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CHBrCH_2CH_3$ *b*) $CH_3CHBrCH_2CH_3 \longrightarrow BrCH_2CH_2CH_2CH_3$
c) $CH_3CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2ClCHClCH_2Cl$ ◀

Para hacer síntesis es mejor trabajar hacia atrás sin olvidar cuál es el material inicial. Al hacer esto, hay que preguntarse siempre qué se necesita para hacer lo que se quiere. Trate de usar siempre el menor número posible de pasos.

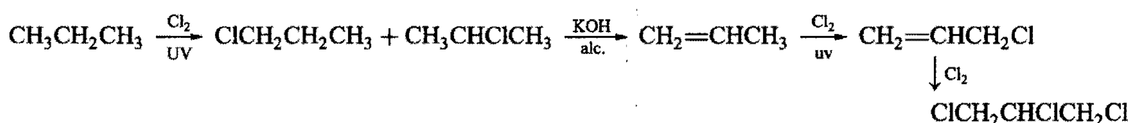
a) Los precursores del posible producto son el alcohol correspondiente, 1-buteno y 2-buteno. El alcohol es una elección deficiente porque se tendría que obtener a partir de alguno de los alquenos y se necesitaría de un paso extra. El 2-buteno no se puede obtener directamente del halogenuro primario, pero sí es posible obtener el 1-buteno.



b) Para asegurarse de obtener el 1-buteno – el precursor que se necesita –, utilice una base voluminosa para la deshidrohalogenación del material inicial.



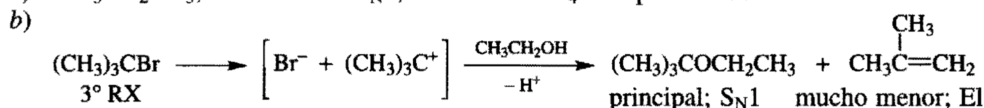
c) El precursor de los *vic* dicloruros es el alqueno correspondiente; en este caso es el $H_2C{=}CHCH_2Cl$, que se forma a partir de la cloración alílica del propeno. Aunque la cloración del radical libre propano da una mezcla de cloruros de propilo isoméricos, la mezcla se puede deshidrohalogenar para obtener el mismo alqueno, haciendo de esta cloración inicial en particular una reacción útil.



Problema 7.40 Indique los productos de las siguientes reacciones e identifique el mecanismo como S_N1, S_N2, E1 o E2. ◀

a) $CH_3CH_2CH_2Br + LiAlH_4$ (fuente de $:H^-$)
b) $(CH_3)_3CBr + C_2H_5OH$, calor a 60° C
c) $CH_3CH{=}CHCl + NaNH_2$
d) $BrCH_2CH_2Br + Mg$ (éter)
e) $BrCH_2CH_2CH_2Br + Mg$ (éter)
f) $CH_3CHBrCH_3 + NaOCH_3$ en CH_3OH

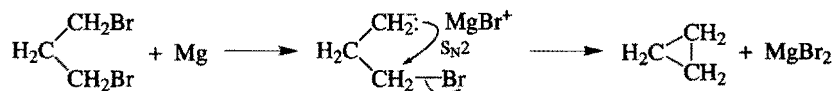
a) $CH_3CH_2CH_3$; una reacción S_N2, el $:H^-$ del AlH_4^- reemplaza al Br^-.
b)



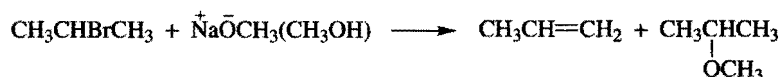
c) $CH_3CH{=}CHCl + NaNH_2 \longrightarrow CH_3C{\equiv}CH + NH_3 + NaCl$ (E2)
Los halogenuros de vinilo son bastante inertes hacia las reacciones S_N2.
d) $BrCH_2CH_2Br + Mg \longrightarrow H_2C{=}CH_2 + MgBr_2$
Este es un tipo E2 de eliminación β vía un yoduro de alquilmagnesio



e) Esta reacción se asemeja a la del literal *d)* y es una reacción S_N2 interna.



f) Este RBr secundario sufre las reacciones E2 y S_N2 para formar el propileno y el metil-isopropil-éter.



Problema 7.41 Determine la estructura de los productos orgánicos de las siguientes reacciones y explique su formación: ◀

a) $ClCH_2CH_2CH_2CH_2Br + NaCN \xrightarrow{C_2H_5OH}$
b) $CH_3CHBrCH_3 + NaI \xrightarrow{\text{acetona}}$
c) $ClCH_2CH{=}CH_2 + NaI \xrightarrow{\text{acetona}}$

a) $ClCH_2CH_2CH_2CH_2CN$. Br^- es un mejor grupo saliente que el Cl^-.
b) CH_3CHICH_3. El equilibrio se corre a la derecha debido a que el NaI es soluble en acetona, mientras que el NaBr no lo es y se precipita.
c) $ICH_2CH{=}CH_2$. El NaI es soluble en acetona y el NaCl es insoluble.

Problema 7.42 Explique las siguientes observaciones cuando (*S*)-$CH_3CH_2CH_2CHID$ se calienta en una solución de acetona con NaI: *a*) El enantiómero se racemiza. *b*) Si el $*I^-$ radiactivo se presenta en exceso, la velocidad de racemización es el doble de la velocidad a la cual el $*I^-$ radiactivo se incorpora en el compuesto. ◀

a) Como los enantiómeros tienen energía idéntica, la reacción procede en ambas direcciones hasta que se forma una mezcla racémica en equilibrio.

$$*I^- + CH_3CH_2CH_2{-}C(D)(H){-}I \underset{\text{inversión}}{\overset{\text{inversión}}{\rightleftharpoons}} *I{-}C(D)(H){-}CH_2CH_2CH_3 + I^- \quad (\text{reacción } S_N2)$$

(*R*) (*S*)

b) Cada $*I^-$ radiactivo incorporado en el compuesto forma una molécula del enantiómero. Ahora, una molécula sin reaccionar y una molécula de su enantiómero, resultantes de la reacción con el $*I^-$, forman una modificación racémica. Como las dos moléculas están racemizadas cuando un $*I^-$ reacciona, la velocidad de racemización será el doble de la velocidad con la que el $*I^-$ reacciona.

Problema 7.43 Indique el efecto de la velocidad de las reacciones S_N1 y S_N2 de: *a*) Al duplicar la concentración del sustrato (RL) o Nu^-. *b*) Al usar una mezcla de etanol y H_2O, o solamente acetona como solvente. c) Al aumentar el número de grupos R en el C enlazado con el grupo saliente, L. *d*) Al utilizar un Nu^- fuerte. ◀

a) Al duplicar el [RL] o el [Nu^-] se duplica la velocidad de la reacción S_N2. Para las reacciones S_N1 la velocidad se duplica solamente al duplicar el [RL] y no se afecta con ningún cambio en [Nu^-].
b) Una mezcla de etanol y H_2O tiene una constante dieléctrica alta y, por consiguiente, aumenta la velocidad de las reacciones S_N1. Esto usualmente tiene poco efecto sobre las reacciones S_N2. La acetona tiene una constante dieléctrica baja, es un solvente aprótico y favorece las reacciones S_N2.
c) Aumentar el número de R en el sitio de la reacción acrecienta la reactividad de S_N1 a través de la liberación de electrones y la estabilización de R^+. El efecto es opuesto en las reacciones S_N2 debido a la formación estéricamente oculta de R voluminosos y al aumento de $\Delta H^\ddagger$ en el estado de transición.
d) Los nucleófilos fuertes favorecen las reacciones S_N2 y no afectan las reacciones S_N1.

Problema 7.44 Organice los siguientes bromuros de alquilo en orden de reactividad decreciente en las reacciones indicadas.

(I) $CH_3C(CH_3)(Br){-}CH_2CH_3$ (II) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$ (III) $CH_3CH_2CH(Br)CH_2CH_3$

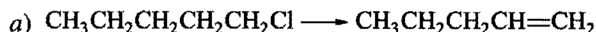
a) Reactividad S_N1, *b)* Reactividad S_N2, *c)* Reactividad con $AgNO_3$ alcohólico. ◀

a) La reactividad para el mecanismo S_N1 es 3° I) > 2° III) > 1° II).
b) La reactividad inversa para las reacciones S_N2 da 1° II) > 2° III) > 3° I)
c) El Ag^+ cataliza las reacciones S_N1 y las reactividades son 3° I) > 2° III) > 1° II).

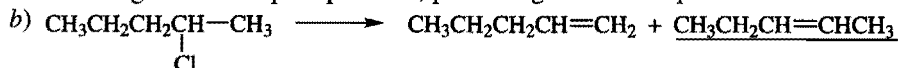
Problema 7.45 El *ter*-butóxido de potasio, $K^+\bar{O}CMe_3$ se usa como una base en reacciones E2. *a)* ¿Cómo se compara en efectividad con la etilamina, $CH_3CH_2NH_2$? *b)* Compare su efectividad en los solventes *ter*-butilalcohol y dimetilsulfóxido (DMSO). *c)* Indique el producto alqueno principal cuando reacciona con $(CH_3)_2CClCH_2CH_3$. ◀

a) K^+OCMe_3 es más efectivo debido a que es más básico. Su mayor tamaño también precluye las reacciones S_N2.
b) Su reactividad es mayor en DMSO aprótico porque su anión básico no se solvata. Me_3COH reduce la efectividad del Me_3CO^- mediante el enlace de H.
c) Me_3CO^- es una base voluminosa y da el producto anti-Saytzeff (de Hoffman) $CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_3$.

Problema 7.46 Realice las estructuras de todos los alquenos formados y subraye el principal producto esperado de la eliminación E2 de *a)* 1-cloropentano, *b)* 2-cloropentano. ◀



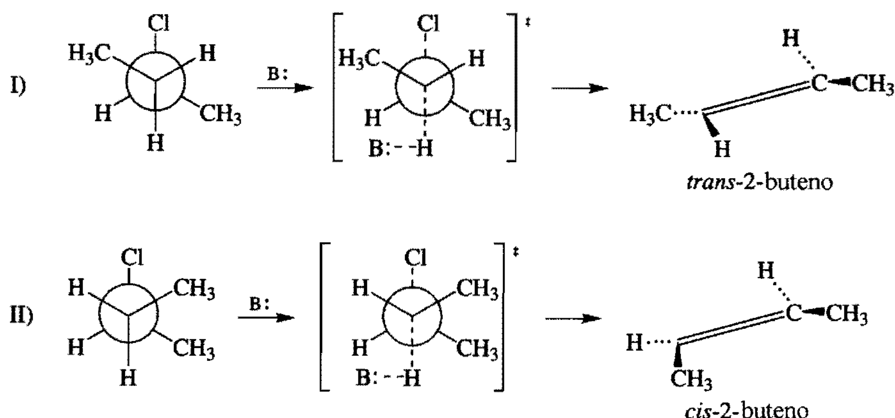
Un halogenuro de alquilo primario, por consiguiente un alqueno.



Un halogenuro de alquilo secundario rodeado por dos R; por tanto, se forman dos alquenos. El alqueno más sustituido es el principal producto debido a su mayor estabilidad.

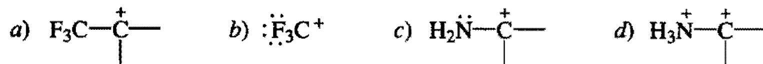
Problema 7.47 ¿Cómo se utiliza el análisis conformacional para explicar la razón 6:1 del *trans*-2-buteno al *cis*-2-buteno formados en la deshidrocloración del 2-clorobutano? ◀

Para cada enantiómero hay dos conformaciones en donde el C y el Cl eliminados son *anti* entre sí.



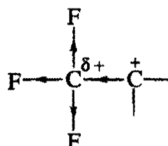
La conformación I tiene un estado de transición menos poblado y con menor entalpía que la conformación II. Su $\Delta H^{\ddagger}$ es menor y la velocidad de reacción es mayor; esto explica la mayor cantidad de isómero *trans* que se obtiene en la conformación I y la menor cantidad de isómero *cis* de la conformación II.

Problema 7.48 Determine si cada uno de los siguientes R^+ está estabilizado o desestabilizado por la unión del átomo o grupo:



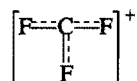
Si un grupo que atrae electrones está en una posición adyacente al C positivo, tenderá a desestabilizar el carbocatión. De otro lado, los grupos donantes de electrones deslocalizan la carga + y sirven para estabilizar el carbocatión. ◀

a) Desestabilizado. Los F que fuertemente atraen electrones forman un $\delta+$ en el átomo adyacente al C^+.

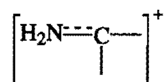


(Las flechas indican retiro de la densidad electrónica.)

b) Estabilizado. Todos los F tienen un par de electrones no compartido en un orbital *p* el cual se puede correr a $-\overset{+}{\underset{|}{C}}-$ mediante la superposición del orbital *p-p*.



c) Estabilizado. El par de electrones no compartidos en N puede entregarse a C^+.



d) Desestabilizado. El N adyacente tiene una carga +.

Problema 7.49 Explique la formación de

$$CH_3CH{=}CH{-}CH_2CN \quad y \quad CH_3{-}\underset{}{\overset{CN}{\overset{|}{C}}}H{-}CH{=}CH_2$$

a partir de la reacción con CN^- de 1-cloro-2-buteno, $CH_3CH{=}CH{-}CH_2Cl$. ◀

La formación de 1-ciano-2-buteno resulta de la reacción S_N2 en el C terminal.

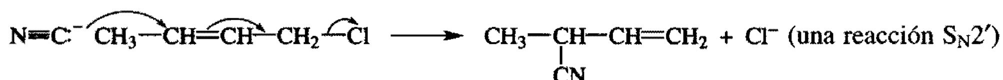


El ataque del CN^- también puede ocurrir en C^3 con los electrones π del doble enlace que actúan como nucleófilo para desplazar el Cl^- en un reordenamiento alílico:



Problema 7.50. Calcule la velocidad para la reacción S_N2 de 0.1-M C_2H_5I con 0.1-M CN^-, si la velocidad de reacción para la concentración 0.01 M es de 5.44 x 10^{-9}mol/L·s. ◀

Las velocidades son proporcionales a los productos de las concentraciones,



$$\frac{\text{Velocidad}}{5.44 \times 10^{-9}\ \text{mol/L}\cdot\text{s}} = \frac{[0.1][0.1]}{[0.01][0.01]}$$

$$\text{Velocidad} = 100 \times 5.44 \times 10^{-9}\ \text{mol/L}\cdot\text{s} = 5.44 \times 10^{-7}\ \text{mol/L}\cdot\text{s}$$

Problema 7.51 Determine las reacciones para las pruebas que se pueden realizar rápidamente en un tubo de ensayo para diferenciar los siguientes compuestos: hexano, $CH_3CH{=}CHCl$, $H_2C{=}CHCH_2Cl$ y $CH_3CH_2CH_2Cl$.◀

El hexano se distingue rápidamente de los otros tres compuestos porque hay una prueba negativa para el Cl^- después de la fusión con Na y el tratamiento con el $AgNO_3$ ácido. Los tres compuestos restantes se diferencian por su reactividad con la solución $AgNO_3$ alcohólica. El $CH_3CH{=}CHCl$ es un cloruro vinílico y no reacciona ni siquiera con calor. El $H_2C{=}CHCH_2Cl$ es más reactivo (alílico) y precipita el AgCl en el frío, mientras que el $CH_3CH_2CH_2Cl$ da un precipitado de AgCl en tibio con el reactivo.

Problema 7.52 ¿Las siguientes reacciones serán básicamente de desplazamiento o de eliminación?

a) $CH_3CH_2CH_2Cl + I^- \longrightarrow$ *b)* $(CH_3)_3CBr + CN^-$ (etanol) $\longrightarrow$
c) $CH_3CHBrCH_3 + OH^-$ (H_2O) $\longrightarrow$ *d)* $CH_3CHBrCH_3 + OH^-$ (etanol) $\longrightarrow$ ◀
e) $(CH_3)_3CBr + H_2O \longrightarrow$

a) Desplazamiento S_N2. El I^- es un buen nucleófilo y una base pobre.
b) Eliminación E2. Un halogenuro terciario y una base relativamente fuerte.
c) Principalmente desplazamiento S_N2.
d) Principalmente eliminación E2. Un solvente menos polar que el del literal *c)* favorece a E2.
e) Desplazamiento S_N1. El H_2O no es lo bastante básico para remover un protón y producir la eliminación.

Problema 7.53 Dependiendo del solvente, el ROH reacciona con $SOCl_2$ para producir RCl de dos maneras, cada una de las cuales implica la formación de un éster de clorosulfito,

$$\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{ROSCl}}$$

conjuntamente con el HCl. Utilice los siguientes resultados estereoquímicos para sugerir mecanismos para las dos formas: en piridina, una base de amina terciaria,

$$(R)\text{-}CH_3CH(OH)CH_2CH_3 \longrightarrow (S)\text{-}CH_3CHClCH_2CH_3$$

y en éter, el mismo (*R*) - ROH → (*R*) - RCl. ◀

La piridina (Py) reacciona con el HCl formado inicialmente para dar PyH^+Cl^-, y el Cl^- nucleofílico libre ataca el C quiral con inversión, desplazando el $OSOCl^-$ como SO_2 y Cl^-. Sin ningún cambio en la prioridad, la inversión da el (*S*)-RCl. El éter es demasiado débil como base para causar una disociación suficiente del HCl. En ausencia de Cl^-, el Cl del —OSOCl ataca el C quiral desde el lado en donde está unido el grupo. Esta reacción de **sustitución nucleofílica interna (S_Ni)** procede a través de un par iónico y conduce a la **conservación** de la configuración.

$$\underset{(R)}{(H)(CH_3)(C_2H_5)C{-}OH} \xrightarrow[Py]{SOCl_2} PyH^+Cl^- + \underset{(R)}{(H)(CH_3)(C_2H_5)C{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{S}}{-}Cl} \xrightarrow{S_N2} \underset{(S)}{Cl{-}C(CH_3)(H)(C_2H_5)} + SO_2 + Cl^-$$

Clorosulfito de alquilo

$$\underset{(R)}{(H)(CH_3)(C_2H_5)C{-}OH} \xrightarrow[Et_2O]{SOCl_2} HCl + \underset{(R)}{(H)(CH_3)(C_2H_5)C{-}O{-}S(=O){-}Cl} \longrightarrow \underset{par\ iónico}{(H)(CH_3)(C_2H_5)C^+ \; Cl^-} + SO_2 \xrightarrow{S_Ni} \underset{(R)}{(H)(CH_3)(C_2H_5)C{-}Cl} + SO_2$$

CAPÍTULO 8

Alquinos y dienos

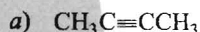
8.1 ALQUINOS

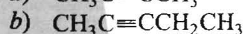
NOMENCLATURA Y ESTRUCTURA

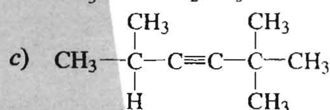
Los **alquinos** o **acetilenos** (C_nH_{2n-2}) tienen un enlace —C≡C— y son isoméricos con los **alcadienos**, que cuentan con dos enlaces. En la terminología IUPAC, un enlace —C≡C— se expresa mediante el sufijo **-ino**.

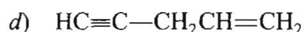
El acetileno, C_2H_2, es una molécula lineal en donde cada C utiliza dos orbitales híbridos *sp* para formar dos enlaces σ con un ángulo de 180°. Los orbitales *p* que no son híbridos forman dos enlaces π.

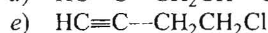
Problema 8.1 Dé el nombre de las siguientes estructuras según el sistema IUPAC:

a) 

b) 

c) 

d) 

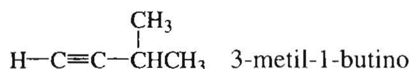
e) 

f)  ◄

a) 2-butino
b) 2-pentino
c) 2,2,5-trimetil-3-hexino
d) 1-penten-4-ino
El enlace C=C tiene prioridad sobre C≡C y posee el número menor
e) 4-cloro-1-butino
f) 5-hepten-1,3-diino

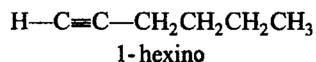
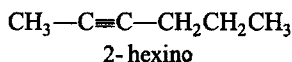
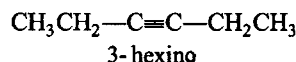
Problema 8.2 Determine las fórmulas estructurales y los nombres IUPAC para todos los alquinos con la fórmula molecular *a)* C_5H_8; *b)* C_6H_{10}. ◄

a) Inserte un enlace triple, donde sea posible, para el *n*-pentano, isopentano y neopentano. Al colocar un triple enlace en una cadena de *n*-pentano da H—C≡C—$CH_2CH_2CH_3$ (1-pentino) y CH_3—C≡C—CH_2CH_3 (2-pentino). El isopentano da un compuesto,

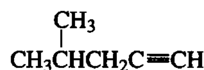
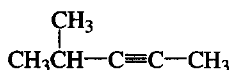
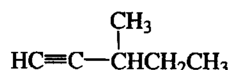
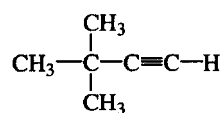


porque un triple enlace no puede estar ubicado en un C terciario. Del neopentano $(CH_3)_2C(CH_3)_2$ no se puede obtener ningún alquino.

b) Al insertar un triple enlace en el *n*-hexano da

El isohexano produce dos alquinos, mientras que el 3-metilpentano y el 2,2,-dimetilbutano producen un alquino, cada uno.

4-metil-1-pentino 4-metil-2-pentino 3-metil-1-pentino 3,3-dimetil-1-butino

Problema 8-3 Elabore los modelos de *a)* un C con hibridación *sp* y *b)* un C_2H_2, para mostrar los enlaces que se forman mediante la superposición de orbitales. ◀

a) *Véase* la figura 8-1 *a*). Solamente uno de los tres orbitales *p* de C es híbrido. Los dos orbitales *p* que no lo son (p_z y p_y) están en posición de ángulo recto entre sí y también con respecto al eje de los orbitales híbridos *sp*.

b) *Véase* la figura 8-1 *b*). La superposición lateral de los orbitales p_y y p_z en cada C forma los enlaces π_y y π_z, respectivamente.

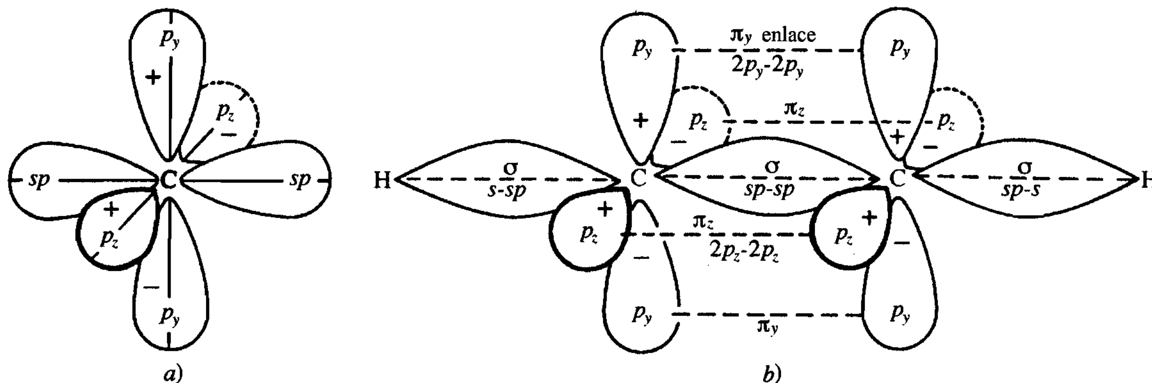


Fig. 8-1

Problema 8.4 Por qué la distancia del enlace C≡C (0.120 nm) es más corta que la de C═C (0.133 nm) y la de C—C (0.154 nm). ◀

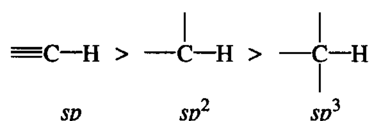
En C≡C, el núcleo del carbono está rodeado por seis electrones (de tres enlaces) y no por los cuatro o dos electrones de los enlaces C═C o C—C, respectivamente. Con más electrones alrededor del núcleo, los C del enlace —C≡C— pueden estar más cerca, favoreciendo de ese modo una mayor superposición de los orbitales y enlaces más fuertes.

Problema 8.5 Explique la manera como la representación gráfica de los orbitales del enlace —C≡C— se relaciona con *a)* la ausencia de isómeros geométricos en $CH_3C{\equiv}CC_2H_5$; *b)* la acidez de un H acetilénico, por ejemplo, ◀



a) Los enlaces *sp* híbridos son lineales, de manera que impiden la formación de isómeros *cis-trans* en donde los sustituyentes deben estar en sitios diferentes del múltiple enlace.

b) Se aplica el principio de: "Cuanto más carácter *s* utilice en el orbital del C del enlace C—H, tanto más ácido es el H". Por tanto, el orden de acidez de los hidrocarburos es



Problema 8.6 *a*) Relacione la longitud observada de los enlaces C—H y C—C, con las energías de enlace que se presentan en la tabla 8-1, en términos de los orbitales híbridos que se utilizan en los C involucrados. *b*) Determine la longitud relativa del enlace C—C en CH_3CH_3, $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ y $H{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}H$.

Tabla 8-1

Compuesto	Enlace	Longitud de enlace, nm	Energía de enlace, kJ/mol
(1) $CH_3{-}CH_3$	—C—H	0.110	410
(2) $CH_2{=}CH_2$	=C—H	0.108	423
(3) $H{-}C{\equiv}C{-}H$	≡C—H	0.106	460
(4) $CH_3{-}CH_3$	C—C—	0.154	356
(5) $CH_3{-}CH{=}CH_2$	C—C=	0.151	377
(6) $CH_3{-}C{\equiv}C{-}H$	C—C≡	0.146	423

◀

La energía de enlace aumenta a medida que la longitud de enlace disminuye; cuanto más corta sea la longitud de enlace que se forma, tanto mayor es la superposición del orbital y más fuerte es el enlace.

a) La naturaleza híbrida del C es: (1) C_{sp^3} - H_s, (2) C_{sp^2} - H_s, (3) C_{sp} - H_s, (4) C_{sp^3} - C_{sp^3}, (5) C_{sp^3} - C_{sp^2} y (6) C_{sp^3} - C_{sp}. Al avanzar de (1) a (3) la longitud de enlace del C—H disminuye a medida que aumenta el carácter *s* del orbital híbrido que utiliza el C. La misma situación prevalece para el enlace C—C al ir de (4) a (6). Por consiguiente, los enlaces con C se vuelven más cortos a medida que aumenta el carácter *s* del orbital híbrido utilizado por C.

b) El carácter híbrido de los C en el enlace C—C es: para $CH_3{-}CH_3$, C_{sp^3} - C_{sp^3}; $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$, C_{sp^2} - C_{sp^2}, y para $H{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}H$, C_{sp} - C_{sp}. La longitud de enlace es más corta a medida que el carácter *s* aumenta y, por tanto, la longitud de enlace relativa del C—C debe disminuir en el orden



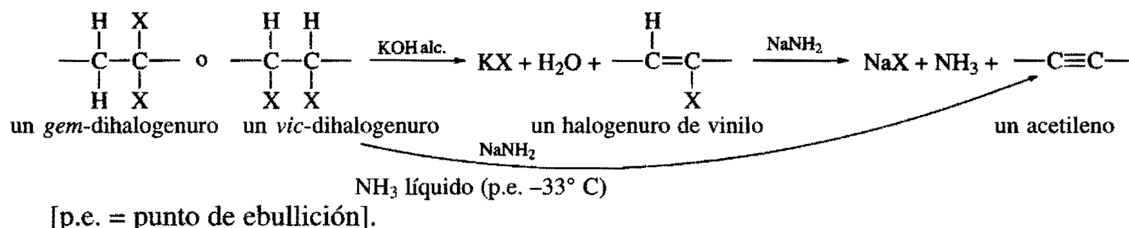
$$CH_3CH_3 > CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 > HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$$

Las longitudes de enlace observadas son 0.154 nm, 0.149 nm y 0.138 nm, respectivamente.

MÉTODOS DE PREPARACIÓN EN LABORATORIO

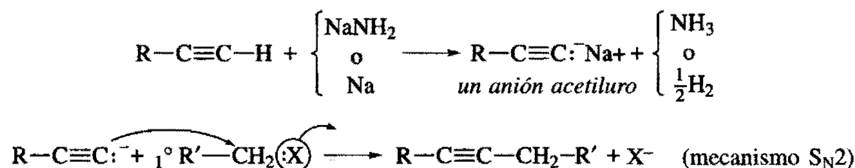
1. Deshidrohalogenación de *vic-dihalogenuros* o *gem*-dihalogenuros

El halogenuro de vinilo (alquenilo) requiere de la base de sodamida, más fuerte ($NaNH_2$).



[p.e. = punto de ebullición].

2. Sustitución primaria del alquilo en el acetileno; acidez del enlace ≡C—H [*véase* el problema 8.5 *b*)]

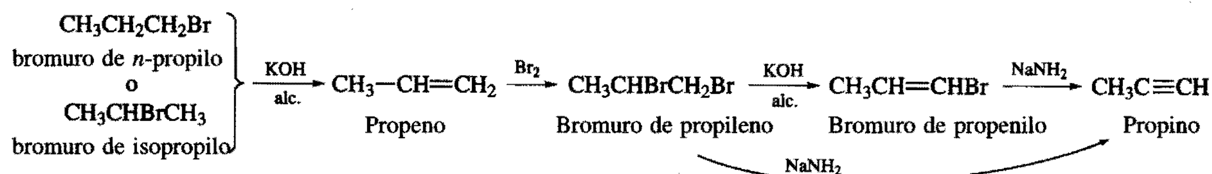


Problema 8.7 Explique por qué el $CH_2CHBrCH_2Br$ *no reacciona* con KOH para dar $CH_2{=}CHCH_2Br$. ◀

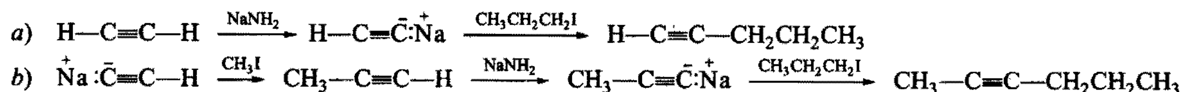
En eliminaciones E2 es preferible remover el H más ácido. El efecto inductivo de los Br aumenta la acidez de los H en los C en donde se encuentran enlazados los Br. Para obtener este producto, se tiene que remover el H menos ácido (uno del grupo CH_3).

Problema 8.8 Determine una síntesis del propieno, a partir del isopropil o del bromuro de propilo. ◀

El *vic*-dihalogenuro necesario se forma a partir del propeno, el cual se prepara con alguno de los halogenuros de alquilo.

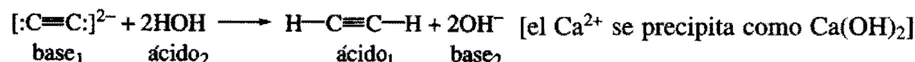


Problema 8.9 Sintetice los siguientes compuestos a partir del enlace HC≡CH y otro reactivo orgánico o inorgánico (no repetir pasos): *a*) 1-pentino; *b*) 2-hexino ◀



Problema 8.10 A nivel industrial, el acetileno se produce a partir de carburo de calcio, $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2$. Plantee la reacción como una reacción ácido base de Brönsted. ◀

El anión carburo C_2^{2-} es la base que se forma cuando el enlace HC≡CH pierde dos H^+.



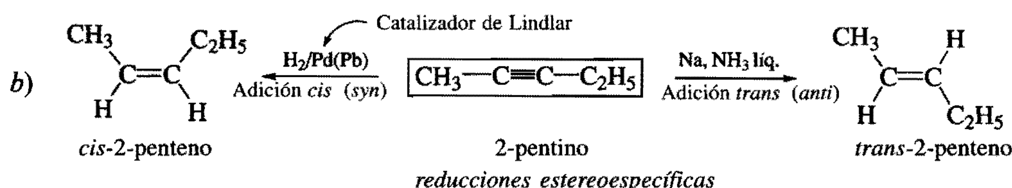
8.2 PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS ACETILENOS

REACCIONES DE ADICIÓN EN EL TRIPLE ENLACE

Los electrones nucleofílicos π de los alquinos agregan H_2 *y electrófilos,* en reacciones similares a las de adición en alquenos. Los alquinos pueden agregar una o dos moles de reactivo pero son menos reactivos (excepto para H_2) que los alquenos.

1. Hidrógeno



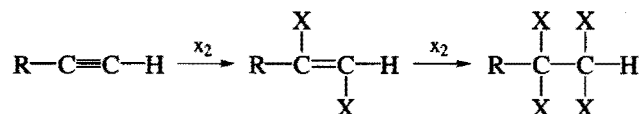


2. HX (HCl,HBr, HI)– es una adición *anti* para la primera mol

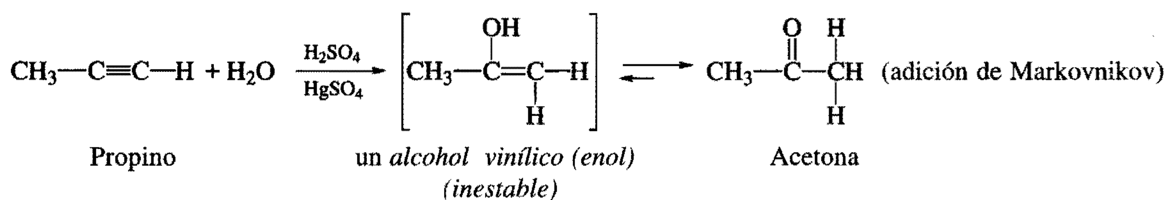




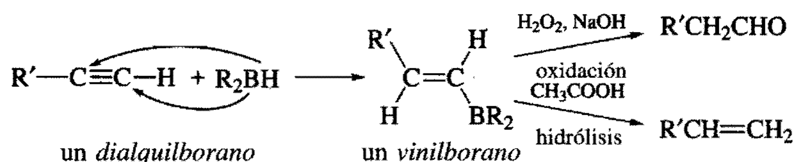
3. **Halógeno** (Br_2, Cl_2)– es una adición *anti* para la primera mol



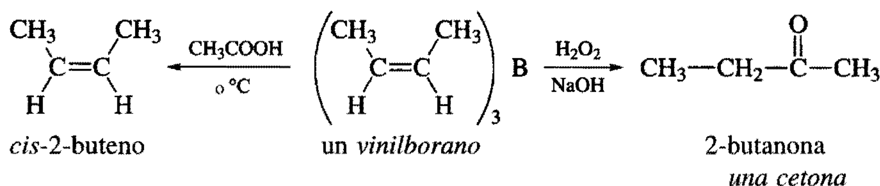
4. **H_2O (hidratación de compuestos de carbonilo)**



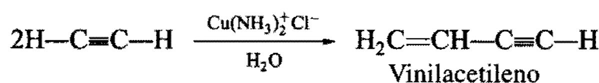
5. **Hidruro de boro**



Con los dialquilacetilenos, los productos de hidrólisis y oxidación son *cis*-alquenos y cetonas, respectivamente.



6. **Dimerización**

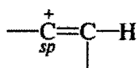


7. **Nucleófilos**

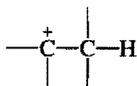


Problema 8.11 En términos del mecanismo, explique por qué los alquinos son menos reactivos que los alquenos en la adición electrofílica de, por ejemplo, HX o BR_2. ◀

El mecanismo de adición electrofílica es similar para alquenos y alquinos. Cuando el HX se agrega a un triple enlace, el producto intermedio es un carbocatión con carga positiva en un átomo de C con hibridación *sp*,



Este carbocatión de tipo vinilo es menos estable que su análogo formado a partir de un alqueno, que tiene la carga positiva en un átomo de C con hibridación sp^2.



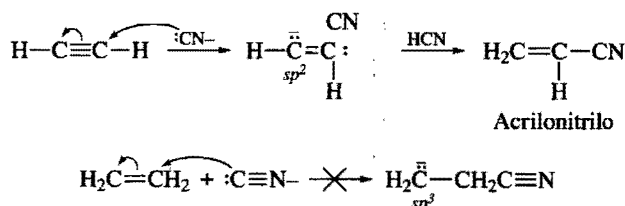
Un adendo como el Br_2 forma un ion intermedio de tipo bromonio.



En este ion parte de la carga positiva se dispersa hacia los C, los cuales, debido a su carácter híbrido como *sp*, tienen menos capacidad para soportar la carga positiva que los C con sp^2 en el ion bromonio del alqueno. Dichas situaciones hacen que los alquinos sean menos reactivos que los alquenos hacia el Br_2.

Problema 8.12 Explique por qué los alquinos difieren de los alquenos al agregar nucleófilos como CN^-. ◀

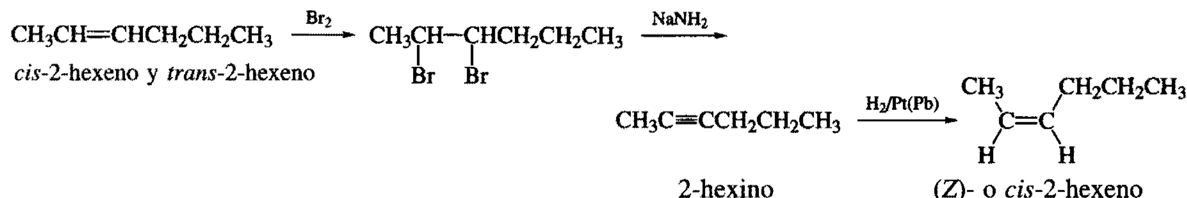
El carbanión intermedio que se forma a partir de la adición de CN^- a un alquino tiene el par de electrones no compartido en un C con hibridación sp^2. Es más estable y se forma más rápidamente que el carbanión con hibridación sp^3 formado a partir de un nucleófilo y un alqueno.



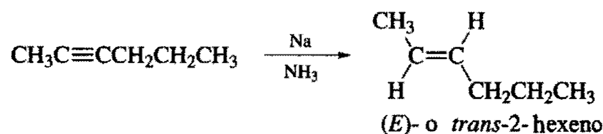
Problema 8-13 La deshidrohalogenación del 3-bromohexano da una mezcla de *cis*-2-hexeno y *trans*-2-hexeno. ¿Cómo puede convertirse esta mezcla en *a)* *cis*-2-hexeno y *b)* *trans*-2-hexeno, puros? ◀

Los isómeros geométricos relativamente puros del alqueno se preparan mediante la reducción estereoselectiva de los alquinos.

a) La hidrogenación del 2-hexino con el catalizador de Lindlar produce 98% de *cis*-2-hexeno.

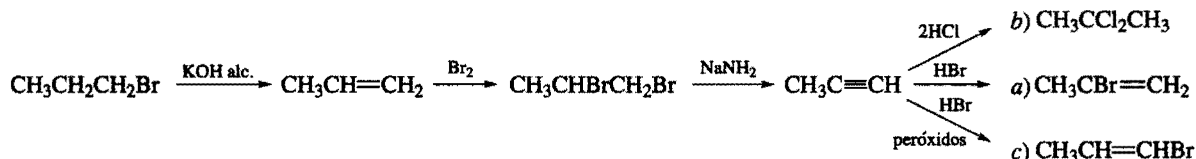


b) La reducción de 2-hexino con Na en NH_3 líquido da el producto *trans*.

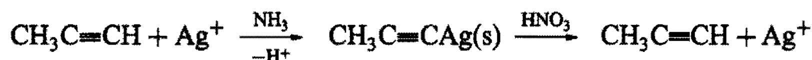


Problema 8.14 Establezca los pasos para la conversión de $CH_3CH_2CH_2Br$ en *a)* $CH_3CBr{=}CH_2$, *b)* $CH_3CCl_2CH_3$, *c)* $CH_3CH{=}CHBr$. ◀

Como es usual, se piensa hacia atrás (el método **retrosintético** o síntesis inversa). Cada producto se forma a partir del $CH_3C{\equiv}CH$ que, a su vez, se sintetiza a partir de $CH_3CH{=}CH_2$.



ACIDEZ Y SALES DE 1-ALQUINOS [*véase* el problema 8.5 *b*)]



Problema 8.15 ¿Reaccionarán los siguientes compuestos? Dé algún producto y la razón para su formación.

a) $CH_3—C\equiv C—H + aq.\ Na^+OH^- \longrightarrow$
b) $CH_3CH_2C\equiv C—MgI + CH_3OH \longrightarrow$
c) $CH_3C\equiv C{:}^-Na^+ + NH_4^+ \longrightarrow$ ◀

a) No. Los productos serían el ácido más fuerte H_2O y la base más fuerte $CH_3C\equiv C{:}^-$.
b) Sí. Los productos son el ácido más débil $CH_3CH_2C\equiv C{:}H$ y la base más débil $MgI(OCH_3)$.
c) Sí. Los productos son el ácido más débil propino y la base más débil NH_3.

Problema 8.16 Deduzca la estructura de un compuesto C_5H_8 el cual forma un precipitado con Ag^+ y queda reducido a 2-metilbutano. ◀

El precipitado muestra un enlace de acetileno al final de una cadena con un H ácido. Con el enlace $—C\equiv CH$ los otros tres carbons tienen que estar presentes, como un grupo $(CH_3)_2CH—$, debido a la reducción del $(CH_3)_2CH—C\equiv CH$ a $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$.

8.3 ALCADIENOS

Problema 8.17 Nombre según el método IUPAC y clasifique los productos siguientes como *acumulado, conjugado* o *aislado*

a) $H_2C=CH—CH=CHCH_3$ *b*) $H_2C=CHCH_2C(CH_2CH_3)=CHCH_2CH_3$
c) $H_2C=C=CH_2$ *d*) $H_2C=CH—CH=CHCH=CH_2$ ◀

a) 1,3-pentadieno. Dieno *conjugado* ya que tiene enlaces dobles y simples alternos, es decir, $—C=C—C=C—$. *b*) 4-etil-1,4-heptadieno. Dieno *aislado* ya que los dobles enlaces están separados por lo menos por un C con hibridación sp^3, es decir, $—C=C—(CH_2)_n—C=C—$. *c*) 1,2-propadieno (aleno). Dieno *acumulado* ya que tiene dos enlaces dobles en el mismo C, es decir, $—C=C=C—$. *d)* 1,3,5-hexatrieno. *Conjugado* ya que tiene enlaces simples y dobles que se alternan.

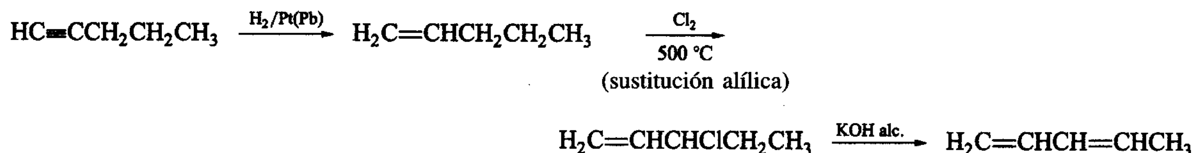
Problema 8.18 Compare las estabilidades de los tres tipos de dienos a partir de los siguientes calores de hidrogenación, ΔH_h (en kJ/mol). (Para la comparación, el ΔH_h del 1-penteno es −126.)

Conjugado	$H_2C=C(H)—CH=CH—CH_3$ 1,3-pentadieno	−230
Aislado	$H_2C=CH—CH_2—CH=CH_2$ 1,4-pentadieno	−252
Acumulado	$H_2C=C=CH—CH_2CH_3$ 1,2-pentadieno	−297

◀

El ΔH_h calculado, suponiendo que no hay ninguna interacción entre los dobles enlaces, es 2(−126) = −252. Cuanto más negativo sea el valor observado de ΔH_h, en comparación con −252, tanto menos estable es el dieno; cuanto menos negativo sea el valor observado, tanto más estable es el dieno. Los dienos conjugados son más estables y los dienos acumulados son menos estables; bajo condiciones apropiadas, los alenos tienden a reorganizarse como dienos conjugados.

Problema 8.19 Determine los pasos para la conversión de $HC{\equiv}CCH_2CH_2CH_3 \rightarrow H_2C{=}CH{-}CH{=}CHCH_3$. ◀



Problema 8.20 Explique la estabilidad de los dienos conjugados mediante *a*) enlace π extendido, *b*) teoría de la resonancia. ◀

a) Los cuatro orbitales *p* de los dienos conjugados son adyacentes y paralelos (figura 8-2) y se superponen para formar un sistema π extendido que involucra a los cuatro C. Esto da como resultado *mayor estabilidad* y disminución de la energía.

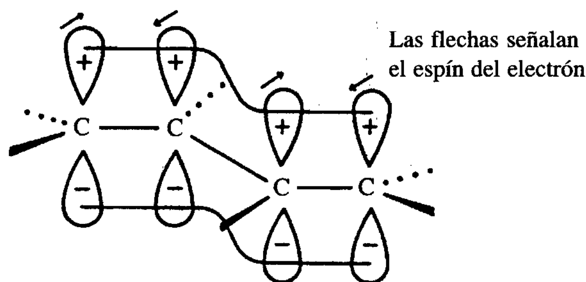
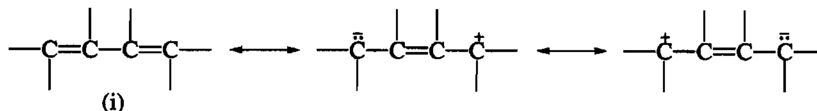


Fig. 8-2

b) Un dieno conjugado es un híbrido de resonancia:



La estructura (i) tiene 11 enlaces y hace una contribución más significativa que las otras dos estructuras que producen solamente 10 enlaces. Como las estructuras contribuyentes no son equivalentes, la energía de resonancia es pequeña.

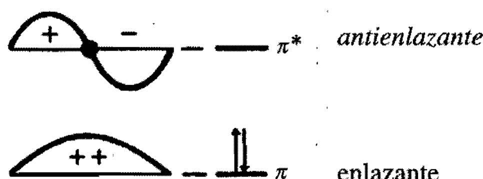
8.4 TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR (OM) Y SISTEMAS π DESLOCALIZADOS

Repaso de la sección 2.2. La teoría del orbital molecular dirige la atención a la interacción de los orbitales atómicos *p* (OA) de los sistemas π deslocalizados, como en el caso de los polienos conjugados. La teoría establece que el número de orbitales atómicos *p* que interactúan es el mismo que el de los orbitales moleculares π que se forman. Se considera que los orbitales moleculares tienen ondas estacionarias y que su energía relativa aumenta a medida que se incrementa el número de puntos nodales en las ondas correspondientes. Los nodos pueden aparecer en un átomo de C, y se indican con un 0 y no con los signos + o –. En un sistema lineal con un número par de orbitales moleculares, la mitad de estos son orbitales moleculares enlazantes y la otra mitad son orbitales moleculares antienlazantes (OM*). Cuando hay un número impar de orbitales moleculares, el orbital molecular con energía intermedia es no enlazante (OM^n). Los electrones en el sistema π deslocalizado se colocan primero en los orbitales moleculares enlazantes, luego en los no enlazantes (si están presentes) y después, si es necesario, en los orbitales moleculares antienlazantes, sin que haya más de dos electrones en cada orbital molecular. Los electrones en los orbitales moleculares aumentan la fuerza del enlace, los que se encuentran en orbitales moleculares* (OM*) la disminuyen y los que están en orbitales moleculares no enlazantes (OM^n) no

tienen ningún efecto. Con frecuencia, las representaciones de los orbitales moleculares se simplifican mostrando solamente los signos de los lóbulos superiores de los orbitales atómicos p, y no el orbital completo.

Problema 8.21 Aplique la teoría del orbital molecular al sistema π del eteno. ◀

Cada uno de los C con doble enlace, C=C, tiene un orbital atómico p. Estos dos orbitales atómicos p suministran dos orbitales moleculares: un orbital molecular enlazante con baja energía y un orbital molecular antienlazante* con energía más alta. Todos los orbitales atómicos p tienen un electrón, dando dos electrones para ubicarlos en los orbitales moleculares π. Los orbitales moleculares reciben electrones en el orden del aumento de su energía, sin que haya más de dos con espines opuestos en cualquier orbital molecular dado. Para el eteno, los dos electrones p se señalan como ↑ y ↓, y se colocan en el orbital atómico enlazante (π). El orbital atómico antienlazante (π^*) está desprovisto de electrones. Observe la simplificación al mostrar solamente los signos de los lóbulos superiores de los orbitales p que interactúan. Las ondas estacionarias, con algunos nodos, se muestran sobrepuestas en los niveles de energía.



Problema 8.22 Aplique la teoría del orbital molecular al 1,3-butadieno y compare la energía relativa de sus orbitales moleculares con las del eteno (problema 8.21). ◀

Cuatro orbitales atómicos p (*véase* la figura 8-2) producen cuatro orbitales moleculares, como se muestra en la figura 8-3. Dondequiera que se presente un cambio del signo + al signo –, hay un nodo, como se indica con los puntos resaltados en las figuras. Observe que el orbital π_1 del dieno tiene una energía más baja que el π del eteno.

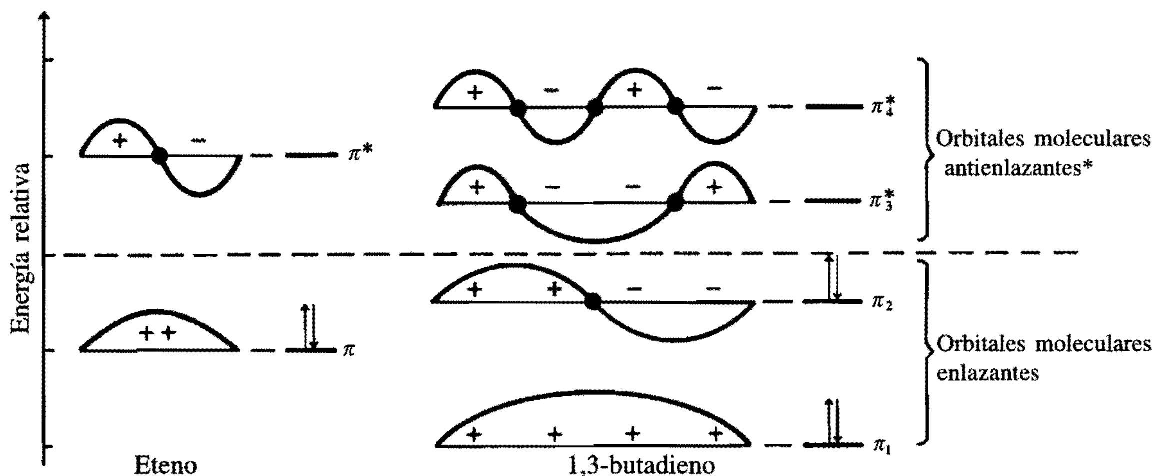


Fig. 8-3

En un sistema lineal π, la energía relativa de los orbitales moleculares se determina mediante la superposición pareada de los orbitales p adyacentes, a lo largo de la cadena. Un exceso de interacciones enlazantes, + con + o – con –, indica que hay un orbital molecular enlazante; un exceso de interacciones antienlazantes, + con –, señala un orbital molecular antienlazante (OM*).

Problema 8.23 Explique de qué manera corresponden las energías que se presentan en la figura 8-3 con el hecho de que un dieno conjugado sea más estable que un dieno aislado. ◀

La energía de $\pi_1 + \pi_2$ del dieno conjugado es menos de dos veces la energía de un enlace π del eteno. Dos enlaces π del eteno corresponden a un dieno aislado.

Problema 8.24 *a*) Aplique la teoría del orbital molecular al sistema alilo. Indique la energía relativa de los orbitales moleculares y determine si estos son enlazantes, no enlazantes o antienlazantes. *b*) Inserte los electrones para el carbocatión $C_3H_5^+$, el radical libre $C_3H_5\cdot$ y el carbanión $C_3H_5^-$, y compare la energía relativa de estas tres especies. ◀

a) Tres orbitales atómicos dan tres orbitales moleculares, como se indica en la figura 8-4. Como hay un número impar de orbitales atómicos *p* en este sistema lineal, el orbital molecular con energía media es no enlazante (π_2^n). Observe que el nodo de este OM^n está en un C, indentificado con 0. Un OM^n se puede reconocer si el número de pares enlazantes es igual al número de pares antienlazantes o si no existe superposición.

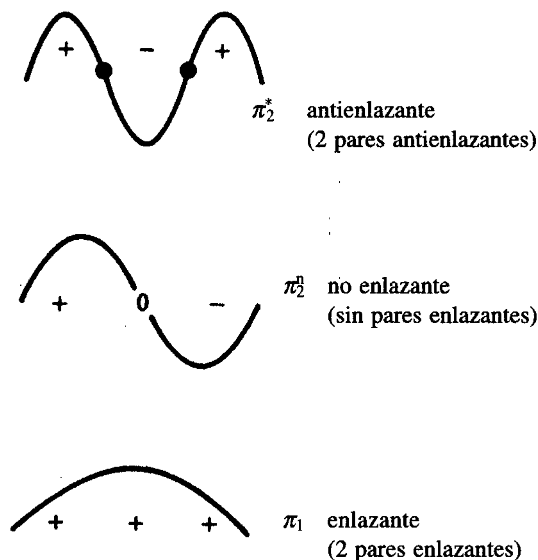
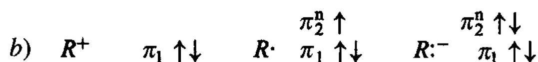


Fig. 8-4

b) 

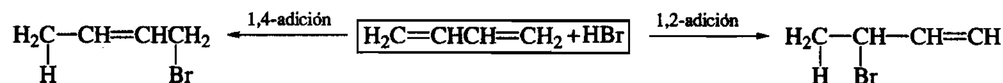
R^+ π_1 ↑↓ $R\cdot$ π_2^n ↑ π_1 ↑↓ $R:^-$ π_2^n ↑↓ π_1 ↑↓

Los electrones en el orbital π_2^n no af ectan de manera apreciable la estabilidad de la especie. Por tanto, las tres especies son más estables que los sistemas alquilo correspondientes, $C_3H_7^+$,$C_3H_7\cdot$ y $C_3H_7^-$:. Los electrones adicionales aumentan ligeramente las fuerzas de repulsión entre los electrones, de modo que el orden de estabilidad es $C_3H_5^+ > C_3H_5\cdot > C_3H_5^-$.

8.5 REACCIONES DE ADICIÓN DE DIENOS CONJUGADOS

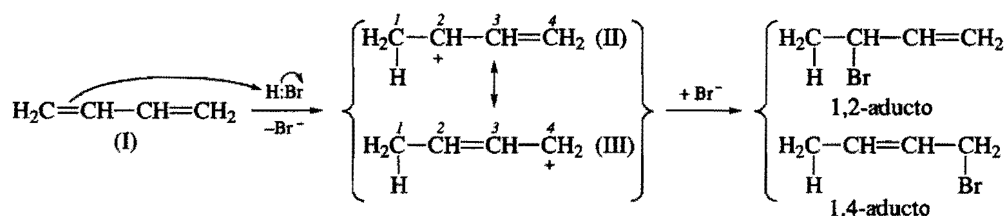
ADICIONES 1,2- Y 1,4-

Típico en los dienos conjugados, el 1,3-butadieno pasa por las adiciones 1,2- y 1,4-, como se ilustra con HBr.



Problema 8.25 Explique la reacción de 1,4-adición en términos del mecanismo de adición electrofílica. ◀

El electrófilo (H^+) se agrega para formar un carbocatión alílico con carga positiva deslocalizado en C^2 y C^4 (formas de resonancia II y III). Este catión se agrega al nucleófilo en C^2 para formar el producto 1,2- adición, o en C^4 para formar el producto 1,4-adición.

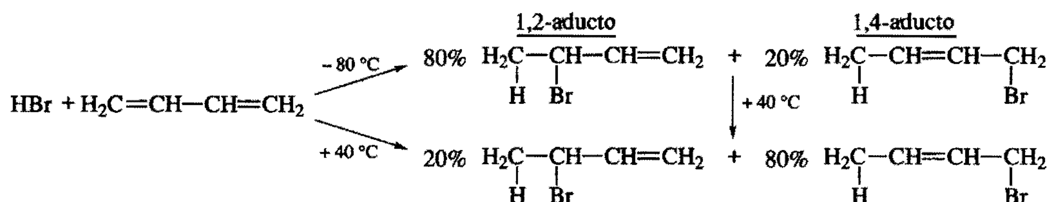


Las velocidades relativas de la formación de los cabocationes son: 3°, alilo 2° > alilo 1°, 2° > 1° > CH_3^+

FACTORES DE CONTROL

Una reacción con **velocidad controlada** es aquella cuyo producto principal se forma a través del estado de transición con el $\Delta H^\ddagger$ más bajo. Una reacción **controlada termodinámicamente** es aquella cuyo producto principal tiene el ΔH de reacción más bajo (más negativo). Las reacciones pueden pasar de control de velocidad a control termodinámico con aumento de la temperatura, especialmente cuando la formación del producto con velocidad controlada es reversible.

Problema 8.26 Utilice un diagrama de entalpía-reacción para explicar las observaciones siguientes. Comience a partir del carbocatión alílico, el producto común intermedio.



Los productos diferentes surgen a partir de las diferencias de entalpía en el segundo paso, la reacción del Br^- y el alilo R^+. *Véase* la figura 8-5. A −80 °C, el 1,2-aducto, el producto con velocidad controlada, se favorece debido a que su formación tiene el $\Delta H^\ddagger$ más bajo. La formación del 1,2-aducto se puede reversar para realimentar el carbocatión alílico intermedio, R^+. A 40 °C, R^+ atraviesa el estado de transición con energía más alta para la formación del 1,4-aducto más estable, el producto de la reacción controlada termodinámicamente.

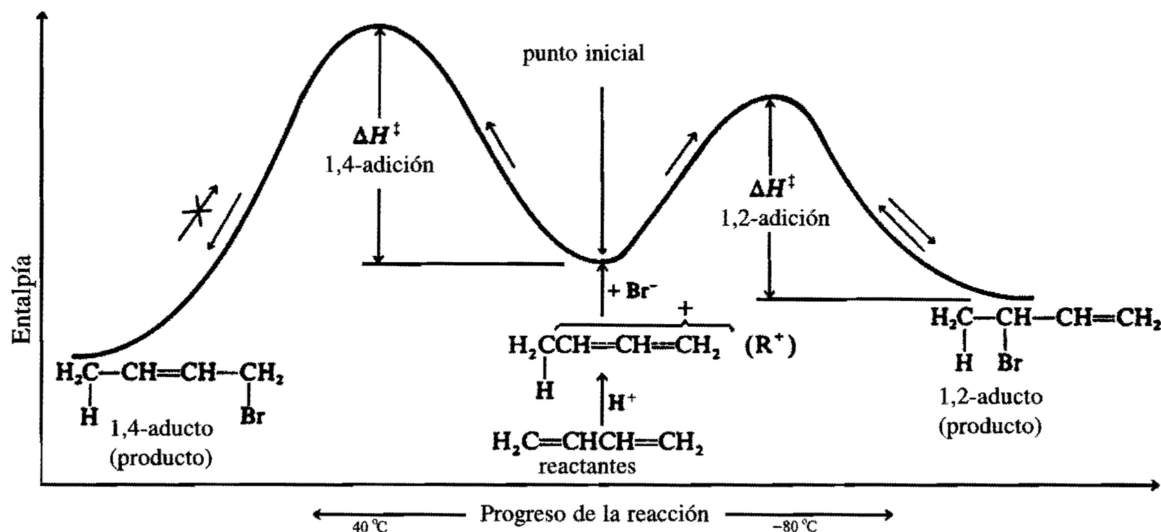
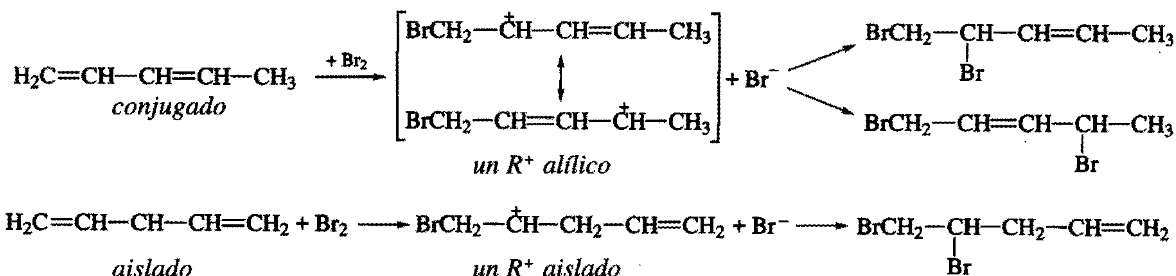


Fig. 8-5

El 1,4-aducto se acumula debido a que la adición, por tener un $\Delta H^{\ddagger}$ mayor, es más difícil de reservar que para el 1,2-aducto. El 1,4-aducto tiene una entalpía más baja porque cuenta con más grupos R en el enlace C═C.

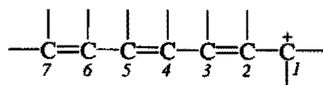
Problema 8.27 Explique por qué el 1,3-pentadieno conjugado reacciona con una mol de Br_2 a una velocidad mayor que la del 1,4-pentadieno aislado. ◀

Los productos de la reacción son



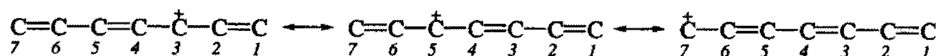
El carbocatión intermedio formado a partir del dieno conjugado es alílico y más estable que el carbocatión aislado procedente del dieno aislado. Como el estado de transición para el primer paso que controla la velocidad para producir el R^+ alílico con una entalpía más baja, también tiene una entalpía más baja, el $\Delta H^{\ddagger}$ para esta reacción es más pequeño y la reacción es más rápida. Vale la pena anotar que aunque el dieno conjugado es más estable, a pesar de ello reacciona más rápido.

Problema 8.28 *a)* ¿Cuáles C adicionales soportan alguna carga + en el siguiente R^+?

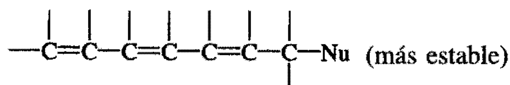


b) ¿Con cuáles de estos C reaccionará un :Nu^- para dar el producto controlado termodinámicamente? ◀

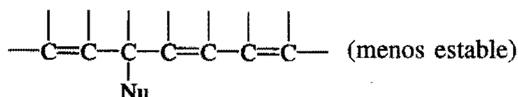
a) C^3, C^5 y C^7. Estos son sitios alternos.



b) El :Nu^- se agrega al C^1 o al C^7 equivalentes para dar el trieno conjugado.

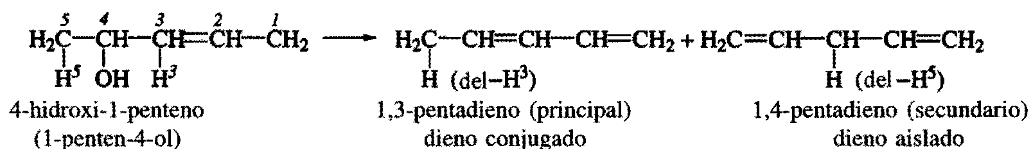


La adición en el C^3 (o en C^5) da un trieno solamente con dos enlaces C═C conjugados.



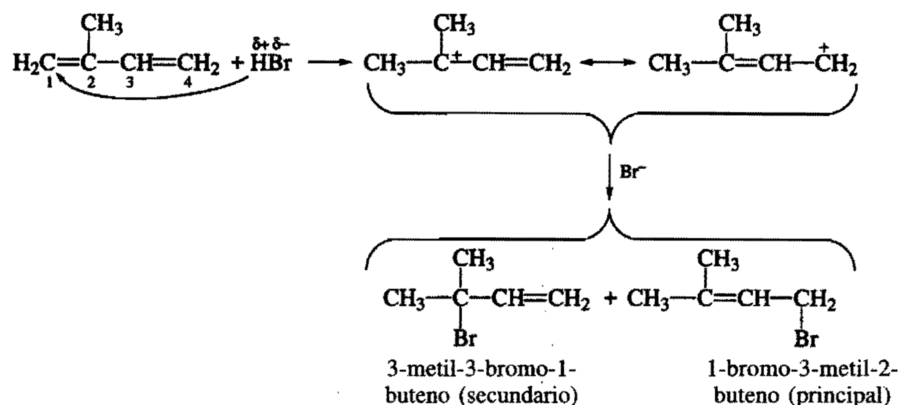
Problema 8.29 Escriba las fórmulas estructurales para los productos principal y secundario de la deshidratación catalizada con ácido del $H_2C{=}CHCH_2CH(OH)CH_3$. ◀

La deshidratación puede ocurrir por la remoción de H del C^3 o del C^5.

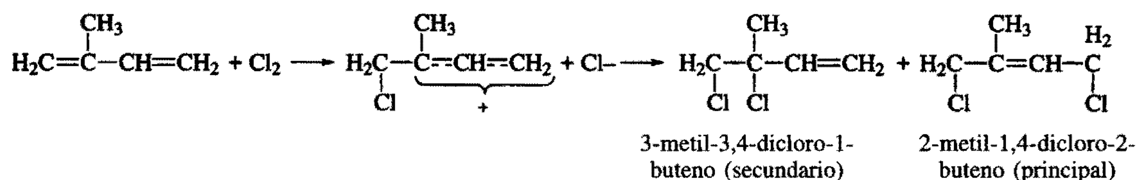


Problema 8.30 Escriba las estructuras de los R^+ intermedios y los dos productos que se obtienen a partir de la reacción de $H_2C{=}C(CH_3)CH{=}CH_2$ con *a*) HBr, *b*) Cl_2. ◀

a) El H^+ se agrega a C^1 para formar el R^+ 3° alílico, más estable, y no al C^2 o al C^3 para formar los R^+ 1° no alílicos, $H_2\overset{+}{C}{-}CH(CH_3)CH{=}CH_2$ y $H_2C{=}C(CH_3)CH_2{-}\overset{+}{C}H_2$, respectivamente; o al C^4 para producir el R^+ 2° alílico, $H_2C{=}C(CH_3)\overset{+}{C}HCH_2$



b) El Cl^+ también se agrega al C^1 para formar un R^+ alílico híbrido.

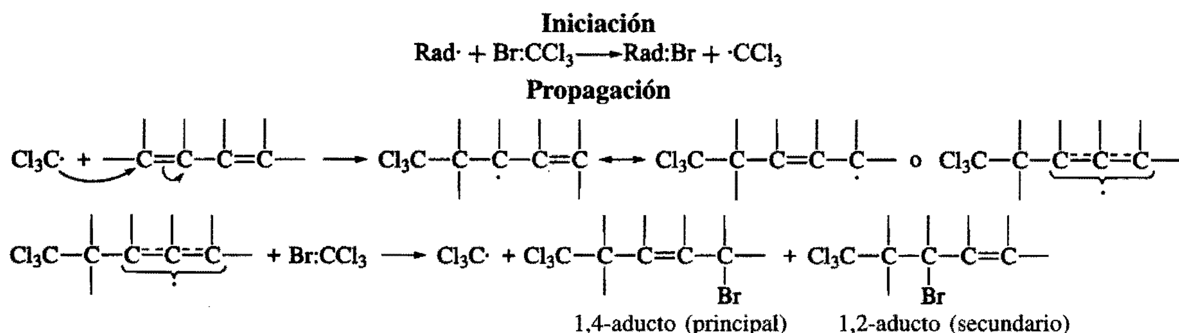


Problema 8-31 Escriba los pasos de iniciación y de propagación de la adición catalizada con radical de $BrCCl_3$ a 1,3-butadieno y muestre cómo la estructura del producto intermedio explica *a*) la mayor reactividad de los dienos conjugados con respecto a los alquenos, *b*) la orientación en la adición. ◀

Iniciación

$$\text{Rad}\cdot + \text{Br:CCl}_3 \longrightarrow \text{Rad:Br} + \cdot\text{CCl}_3$$

Propagación

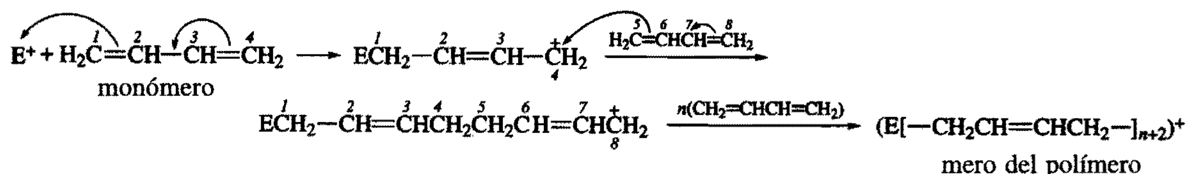


a) El radical alilo formado en el primer paso de propagación es más estable y requiere de un $\Delta H^{\ddagger}$ menor que el radical libre alquilo de los alquenos. El orden de estabilidad del radical libre es alilo >3° > 2° > 1°.

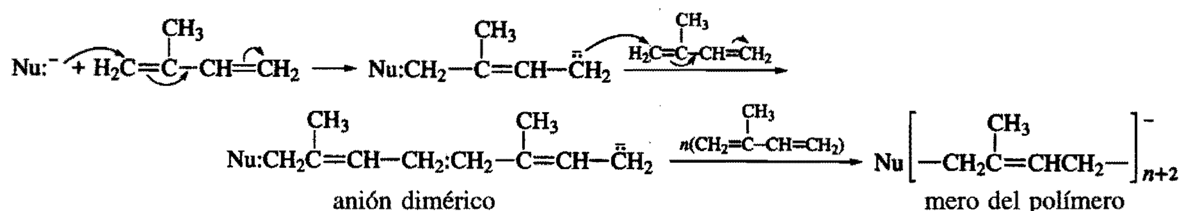
b) La orientación 1,4 es similar a la adición iónica debido a la estabilidad relativa de los dos productos.

8.6 POLIMERIZACIÓN DE DIENOS

CATÁLISIS ELECTROFÍLICA

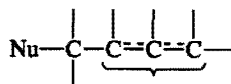


POLIMERIZACIÓN NUCLEOFÍLICA O ANIÓNICA



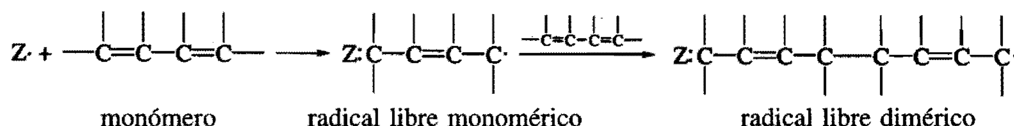
La reacción es estereoespecífica para producir un polímero con una configuración *cis* total.

Los dienos conjugados sufren un ataque nucleofílico con más facilidad que los alquenos simples debido a que forman carbaniones alílicos más estables,

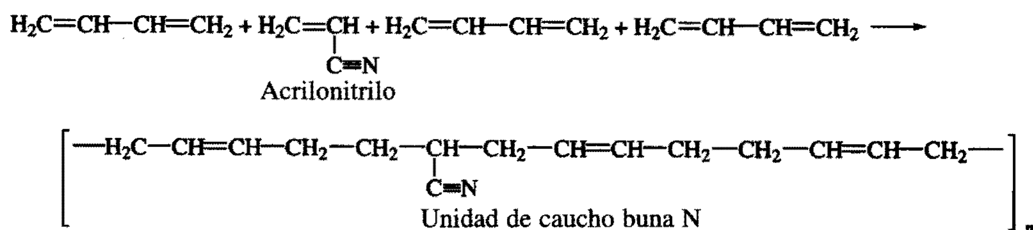


Como el catión alílico, el anión alílico se estabiliza mediante la deslocalización de la carga a través del enlace π extendido.

POLIMERIZACIÓN DEL RADICAL

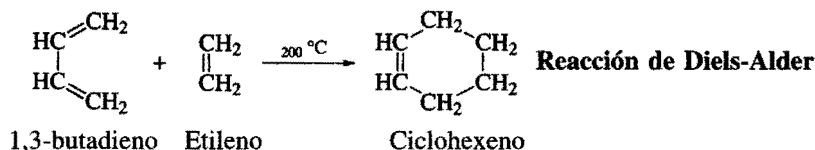


Los polímeros de dienos conjugados se modifican y mejoran a través de la copolimerización con otros compuestos insaturados como el acrilonitrilo, $H_2C{=}CH{-}C{\equiv}N$.

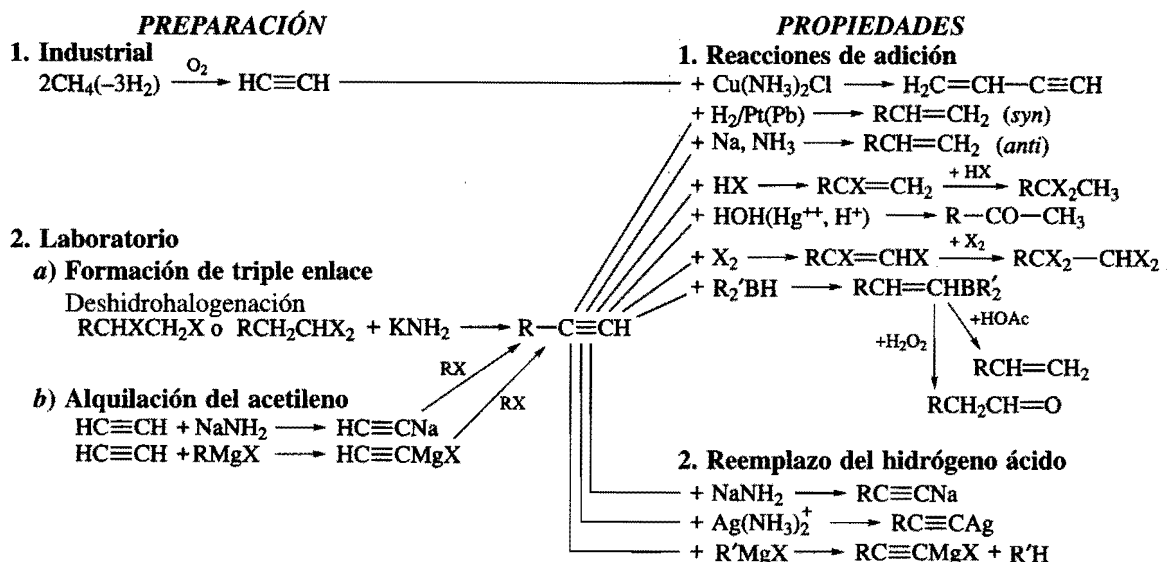


8.7 CICLOADICIÓN

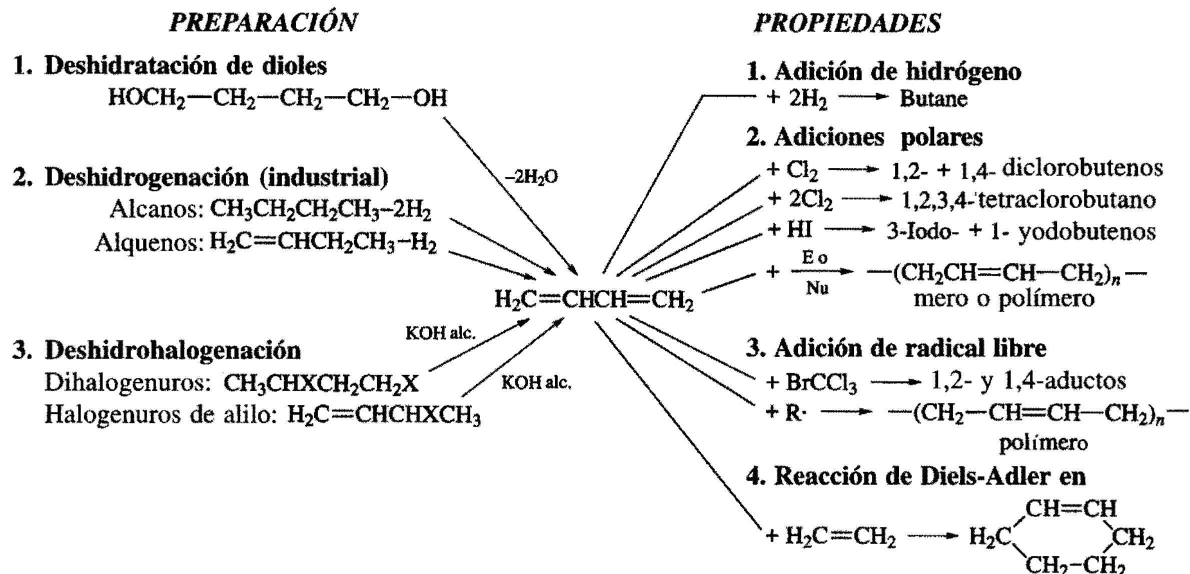
Una reacción sintética útil es la cicloadición de un alqueno –llamado un **dienófilo**– a un dieno conjugado mediante la redacción adición 1,4–.



8.8 RESUMEN DE LA QUÍMICA DE LOS ALQUINOS



8.9 RESUMEN DE LA QUÍMICA DE LOS DIENOS



Problemas complementarios

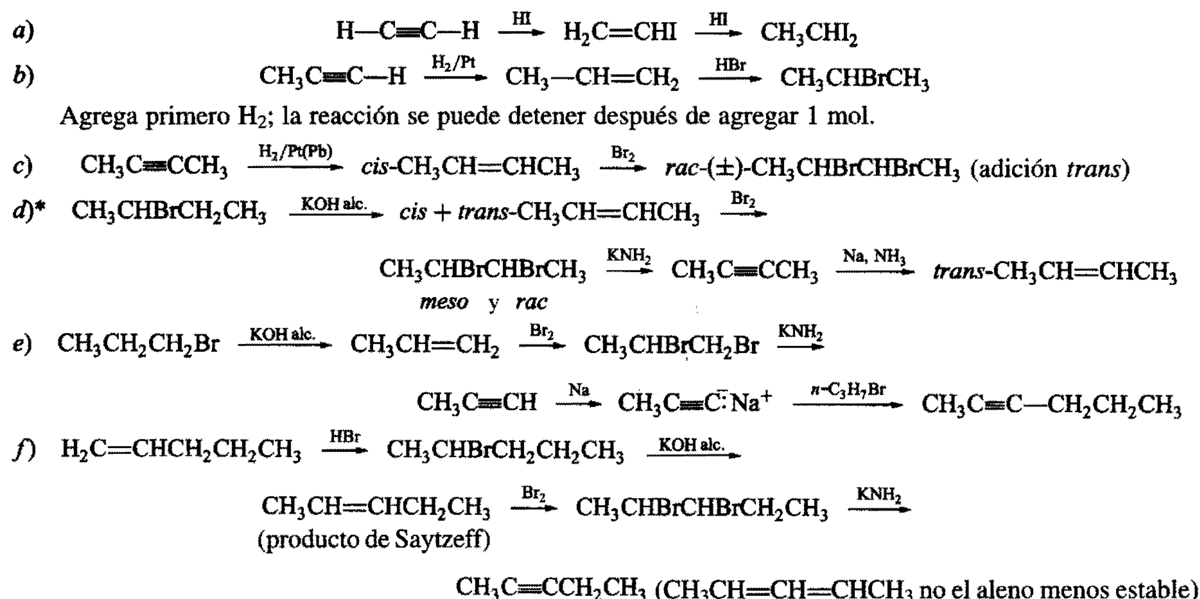
Problema 8.32 Para los dienos conjugados y aislados de la fórmula molecular C_6H_{10} tabule *a*) la fórmula estructural y el nombre según la IUPAC, *b*) los posibles isómeros geométricos, *c*) los productos de la reacción de ozonólisis. ◀

En la tabla 8-2 aparecen en un recuadro los enlaces C=C asociados con isómeros geométricos.

Tabla 8-2

a) Fórmula y nombre	*b*) Isómeros geométricos	*c*) Productos de la ozonólisis
1) $H_2C{=}CH{-}\boxed{CH{=}CH}{-}CH_2{-}CH_3$ 1,3-hexadieno	2	$H_2C{=}O$, $O{=}CH{-}CH{=}O$, $O{=}CHCH_2CH_3$
2) $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}\boxed{CH{=}CH}{-}CH_3$ 1,4-hexadieno	2	$H_2C{=}O$, $O{=}CHCH_2CH{=}O$, $O{=}CHCH_3$
3) $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ 1,5-hexadieno	Ninguno	$H_2C{=}O$, $O{=}CHCH_2CH_2CH{=}O$, $O{=}CH_2$
4) $H_2C{=}C(CH_3){-}\boxed{CH{=}CH}{-}CH_3$ 2-metil-1,3-pentadieno	2	$H_2C{=}O$, $O{=}C(CH_3){-}CH{=}O$, $O{=}CHCH_3$
5) $H_2C{=}C(CH_3){-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ 2-metil-1,4-pentadieno	Ninguno	$H_2C{=}O$, $O{=}C(CH_3){-}CH_2CH{=}O$, $O{=}CH_2$
6) $H_2C{=}CH{-}\boxed{C(CH_3){=}CH}{-}CH_3$ 3-metil-1,3-pentadieno	2	$H_2C{=}O$, $O{=}CH{-}C(CH_3){=}O$, $O{=}CHCH_3$
7) $H_2C{=}CH{-}CH{=}C(CH_3){-}CH_3$ 4-metil-1,3-pentadieno	Ninguno	$H_2C{=}O$, $O{=}CH{-}CH{=}O$, $O{=}C(CH_3){-}CH_3$
8) $CH_3{-}\boxed{CH{=}CH}{-}\boxed{CH{=}CH}{-}CH_3$ 2,4-hexadieno	3 *cis, cis*; *cis, trans*; *trans, trans*	$CH_3CH{=}O$, $O{=}CH{-}CH{=}O$, $O{=}CHCH_3$
9) $H_2C{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$ 2,3-dimetil-1,3-butadieno	Ninguno	$H_2C{=}O$, $O{=}C(CH_2CH_3){-}CH{=}O$, $O{=}CH_2$
10) $H_2C{=}C(CH_2CH_3){-}CH{=}CH_2$ 2-etil-1,3-butadieno	Ninguno	$H_2C{=}O$, $O{=}C(CH_2CH_3){-}CH{=}O$, $O{=}CH_2$
11) $H_2C{=}CH{-}CH(CH_3)CH{=}CH_2$ 3-metil-1,4-pentadieno	Ninguno	$H_2C{=}O$, $O{=}CHCH(CH_3){-}CH{=}O$, $O{=}CH_2$

Problema 8.33 Muestre los reactivos y las reacciones necesarias para preparar los siguientes compuestos a partir de los compuestos iniciales indicados: *a*) Acetileno a 1,1-diyodoetano (yoduro de etilideno). *b*) Propino a bromuro de isopropilo. *c*) 2-butino a 2,3-dibromobutano racémico. *d*) 2-bromobutano a *trans*-2-buteno. *e*) bromuro de *n*-propilo a 2-hexino. *f*) 1-penteno a 2-pentino. ◀



a) $H{-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow{HI} H_2C{=}CHI \xrightarrow{HI} CH_3CHI_2$

b) $CH_3C{\equiv}C{-}H \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CHBrCH_3$

Agrega primero H_2; la reacción se puede detener después de agregar 1 mol.

c) $CH_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow{H_2/Pt(Pb)}$ *cis*-$CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{Br_2}$ *rac*-(±)-$CH_3CHBrCHBrCH_3$ (adición *trans*)

d)* $CH_3CHBrCH_2CH_3 \xrightarrow{KOH\ alc.}$ *cis* + *trans*-$CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{Br_2}$

$CH_3CHBrCHBrCH_3 \xrightarrow{KNH_2} CH_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow{Na,\ NH_3}$ *trans*-$CH_3CH{=}CHCH_3$
meso y *rac*

e) $CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{KOH\ alc.} CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3CHBrCH_2Br \xrightarrow{KNH_2}$

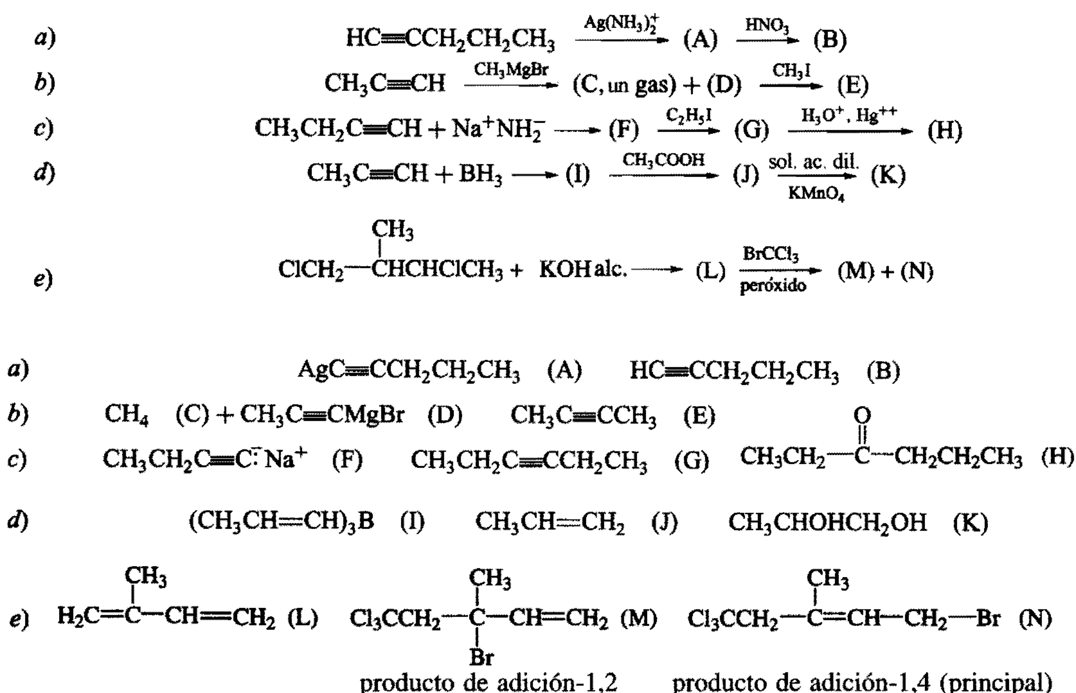
$CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow{Na} CH_3C{\equiv}C{:}^-Na^+ \xrightarrow{n\text{-}C_3H_7Br} CH_3C{\equiv}C{-}CH_2CH_2CH_3$

f) $H_2C{=}CHCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{HBr} CH_3CHBrCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{KOH\ alc.}$

$CH_3CH{=}CHCH_2CH_3 \xrightarrow{Br_2} CH_3CHBrCHBrCH_2CH_3 \xrightarrow{KNH_2}$
(producto de Saytzeff)

$CH_3C{\equiv}CCH_2CH_3$ ($CH_3CH{=}CH{=}CHCH_3$ no el aleno menos estable)

Problema 8.34 Escriba una fórmula estructural para los compuestos orgánicos desde (A) hasta (N):



a) $HC{\equiv}CCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{Ag(NH_3)_2^+} (A) \xrightarrow{HNO_3} (B)$

b) $CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow{CH_3MgBr}$ (C, un gas) + (D) $\xrightarrow{CH_3I}$ (E)

c) $CH_3CH_2C{\equiv}CH + Na^+NH_2^- \longrightarrow (F) \xrightarrow{C_2H_5I} (G) \xrightarrow{H_3O^+,\ Hg^{++}} (H)$

d) $CH_3C{\equiv}CH + BH_3 \longrightarrow (I) \xrightarrow{CH_3COOH} (J) \xrightarrow[KMnO_4]{sol.\ ac.\ dil.} (K)$

e) $ClCH_2{-}CH(CH_3)CHClCH_3$ + KOH alc. $\longrightarrow (L) \xrightarrow[peróxido]{BrCCl_3} (M) + (N)$ ◀

a) $AgC{\equiv}CCH_2CH_2CH_3$ (A) $HC{\equiv}CCH_2CH_2CH_3$ (B)

b) CH_4 (C) + $CH_3C{\equiv}CMgBr$ (D) $CH_3C{\equiv}CCH_3$ (E)

c) $CH_3CH_2C{\equiv}C{:}^-Na^+$ (F) $CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3$ (G) $CH_3CH_2{-}C({=}O){-}CH_2CH_2CH_3$ (H)

d) $(CH_3CH{=}CH)_3B$ (I) $CH_3CH{=}CH_2$ (J) $CH_3CHOHCH_2OH$ (K)

e) $H_2C{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$ (L) $Cl_3CCH_2{-}CBr(CH_3){-}CH{=}CH_2$ (M) $Cl_3CCH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}Br$ (N)

producto de adición-1,2 producto de adición-1,4 (principal)

Problema 8.35 Asigne los números desde 1 para la MENOR hasta 5 para la MAYOR, para indicar la reactividad relativa en la adición de HBr, a los siguientes compuestos:

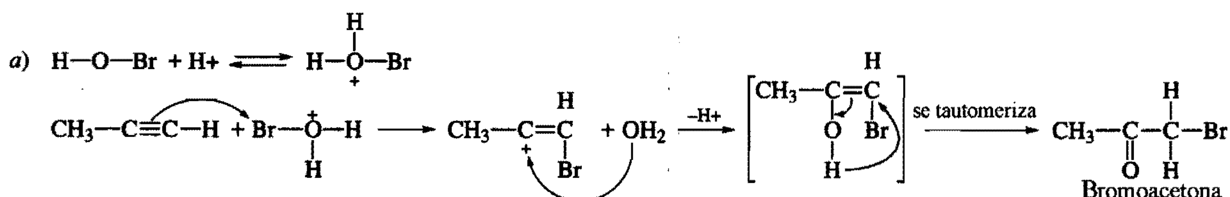
*Los alquenos *cis* y *trans* se obtienen a través de reducciones estereoespecíficas de los alquenos correspondientes.

a) $H_2C{=}CH{-}CH_2CH_3$ *b*) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ *c*) $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$

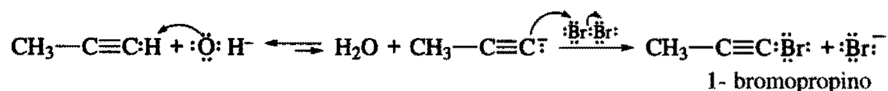
d) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$ *e*) $H_2C{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$ ◀

Los dienos conjugados forman los alilos R^+ más estables y, por consiguiente, son más reactivos que los alquenos. Los grupos alquilo sobre los C insaturados aumentan la reactividad. Las reactividades relativas son *a*) 1; *b*) 2; *c*) 3, *d*) 4; *e*) 5.

Problema 8.36 Para la reacción del propino con *a*) HOBr, y *b*) Br_2 + NaOH, dé las estructuras de los productos y los mecanismos de su formación. ◀

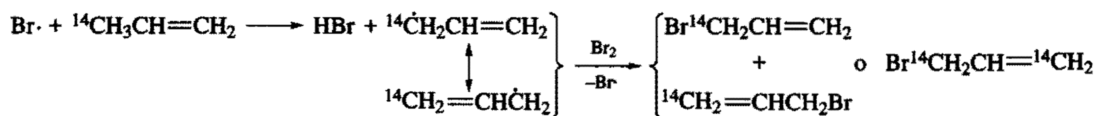


b) El propino reacciona con bases fuertes para formar un carbanión nucleofílico que desplaza el :Br:⁻ del Br_2 al atacar el $\overset{\delta+}{Br}$ para formar el 1-bromopropino.

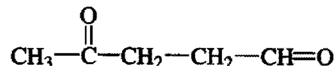


Problema 8.37 $^{14}CH_3CH{=}CH_2$ está sujeto a la bromación del radical libre alílico. ¿Se identificará exclusivamente el producto de la reacción como $H_2C{=}CH^{14}CH_2Br$? Explique su respuesta. ◀

No. El producto consta de un número igual de moléculas de $H_2C{=}CH^{14}CH_2Br$ y $^{14}CH_2{=}CHCH_2Br$. La eliminación del H produce un híbrido de resonancia de dos estructuras contribuyentes, ambas con ^{12}C y ^{14}C como sitios igualmente reactivos de radicales libres, reactivos que atacan al Br_2.

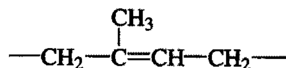


Problema 8.38 *a*) Escriba una estructura esquemática para el mero del polímero a partir de la reacción de la cabeza a la cola del 2-metil-1,3-butadieno. *b*) Explique esta orientación en la polimerización. *c*) Muestre la manera como se deduce la estructura a partir del producto.

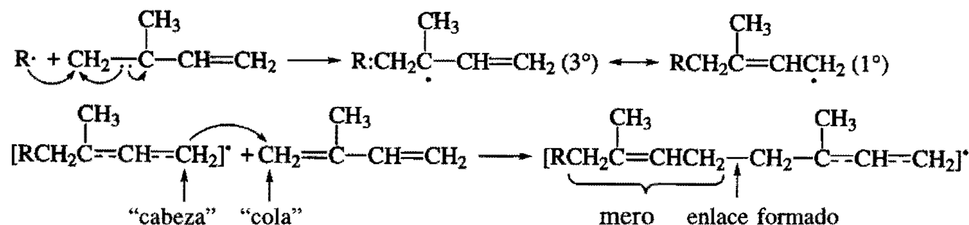


se obtiene de la ozonólisis del polímero. ◀

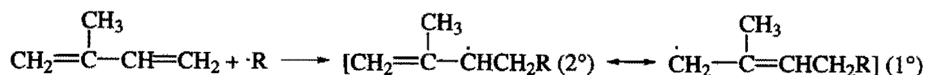
a) La adición-1,4 con la orientación regular de la cabeza a la cola produce un polímero con la siguiente unidad de repetición (mero):



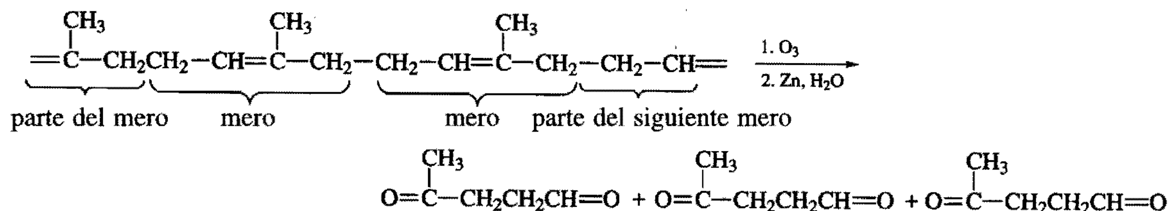
b) Esta orientación es el resultado de una formación más rápida del radical libre intermedio más estable.



El sitio alílico primario es más reactivo que el sitio alílico terciario. El ataque en el otro $=CH_2$ terminal da el radical libre menos estable.

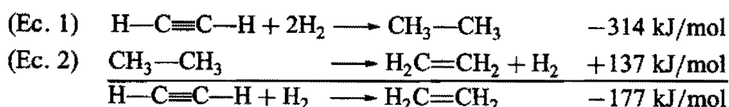


c) Los productos de la ozonólisis se escriben con los O señalándose mutuamente. Ahora, se borran los O y se unen los C mediante un enlace doble.



Problema 8.39 *a)* Calcule el calor de la hidrogenación, ΔH_h, del acetileno al etileno, si los ΔH_h del etano son −137 kJ/mol para el etileno y −314 kJ/mol para el acetileno. *b)* Utilice estos datos para comparar la facilidad de la hidrogenación del acetileno al etileno con la del etileno hacia el etano. ◀

a) La reacción se escribe como la suma algebraica de otras dos reacciones cuyos términos se cancelan para dar los reactantes, productos y entalpía deseados. Éstos son la hidrogenación del acetileno al etano y la deshidrogenación del etano al etileno (inverso de la hidrogenación de $H_2C{=}CH_2$).

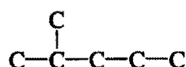


La ecuación 2 (deshidrogenación) es el inverso de la hidrogenación $\Delta H_h = -137$ kJ/mol). Por consiguiente, el ΔH_h de la ecuación 2 tiene un valor +.

b) El acetileno es menos estable termodinámicamente en relación con el etileno de lo que este último es con respecto al etano, debido a que el ΔH_h para el paso acetileno → etileno es −177 kJ/mol, mientras que el de etileno → etano es −137 kJ/mol. Por consiguiente, el acetileno se puede hidrogenar con más facilidad y el proceso se puede detener en la etapa del etileno. En general, la hidrogenación de los alquinos se puede parar más fácilmente en la etapa del alqueno.

Problema 8.40 Deduzca la fórmula estructural de un compuesto de fórmula molecular C_6H_{10} que agrega 2 moles de H_2 para formar el 2-metilpentano, forma un compuesto carbonilo en solución acuosa de H_2SO_4-$HgSO_4$ y no reacciona con la solución amoniacal de $AgNO_3$, $[Ag(NH_3)_2]^+NO_3^-$. ◀

Existen dos grados de insaturación dado que el compuesto C_6H_{10} carece de cuatro H y es un alcano. La adición de dos moles de H_2 excluye un compuesto cíclico. Puede ser un dieno o un alquino, y el último grupo funcional se establece mediante la hidratación para dar un compuesto carbonilo. La estructura tiene que ser



como se establece a través del producto de la reducción. Los dos alquinos posibles con esta estructura son



La prueba negativa para el 1-alquino con Ag^+ deja como respuesta la segunda estructura, el 4-metil-2-pentino.

Problema 8.41 El aleno 2,3-pentadieno ($\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}{=}\overset{4}{C}H\overset{5}{C}H_3$) no tiene un C quiral pero se resuelve en enantiómeros. *a*) Dibuje la gráfica de un orbital que explique la quiralidad [*véase* el problema 5.23 *d*)]. *b*) ¿Qué características estructurales tiene que poseer un aleno quiral? ◀

a) El C^3 tienen hibridación *sp* y forma dos enlaces σ, mediante superposición de orbitales sp-sp^2, uno con el C^2 y otro con el C^4. Los dos orbitales *p* restantes del C^3 forman dos enlaces π, uno con el C^2 y otro con el C^4. Estos enlaces π están en ángulo recto entre sí. El H y el CH_3 en el C^2 están en un plano que forma ángulos rectos con respecto al plano del H y el CH_3 en C^4. *Véase* la figura 8-6.

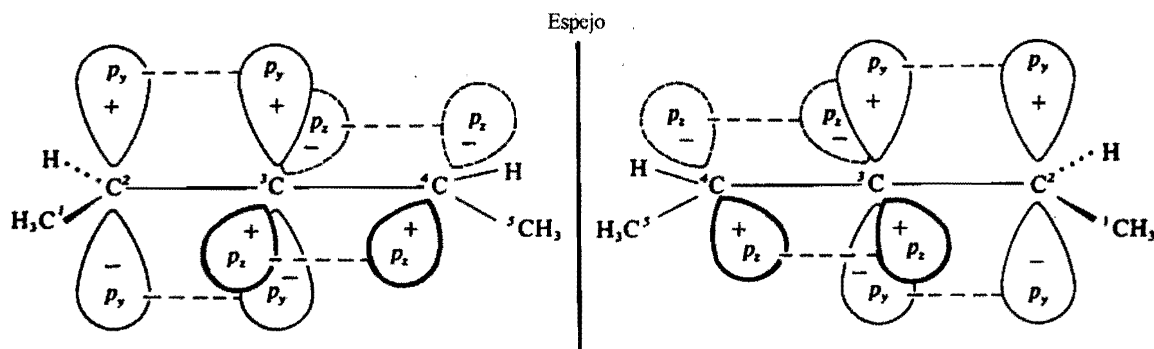


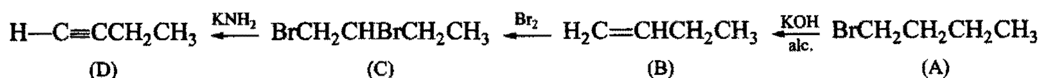
Fig. 8-6

Debido a que no hay rotación libre alrededor de los dos enlaces π, los dos átomos de H y los dos de CH_3 tienen una relación espacial fija. Como quiera que los dos sustituyentes en el C^2 son diferentes, al igual que los dos sustituyentes en C^4, la molécula carece de simetría y es quiral.

b) Individualmente, los C terminales del sistema alénico tienen que contar con dos grupos enlazados distintos; por ejemplo, RHC=C=CHR′(R). Los grupos podrían ser diferentes a los H. $H_2C{=}C{=}CHR$ no es quiral.

Problema 8.42 Al calentar C_4H_9Br (A), con KOH alcohólico se forma un alqueno, C_4H_8 (B), que reacciona con bromo para dar $C_4H_8Br_2$ (C). (C) se transforma mediante el KNH_2 en un gas, C_4H_6 (D), el cual forma un precipitado cuando se pasa a través del CuCl amoniacal. Dé las estructuras de los compuestos desde (A) hasta (D). ◀

El precipitado con CuCl amoniacal indica que (D) es un 1-alquino, el cual solamente puede ser 1-butino. Las reacciones y los compuestos son:



(A) no puede ser $CH_3CHBrCH_2CH_3$, que principalmente daría $H_3CCH{=}CHCH_3$ y finalmente, $CH_3C{\equiv}CCH_3$.

Problema 8.43 ¿Es una incongruencia el hecho de que los dienos conjugados son más estables y más reactivos que los dienos aislados? ◀

No. La reactividad depende de los valores relativos de $\Delta H^‡$. Aunque la entalpía del estado fundamental para el dieno conjugado es menor que la del dieno aislado, la entalpía del estado de transición para el sistema conjugado es menor en una gran cantidad (*véase* la figura 8-7).

$\Delta H^{\ddagger}$ conjugado $< \Delta H^{\ddagger}$ aislado y velocidad$_{\text{conjugada}}$ $>$ velocidad$_{\text{aislada}}$

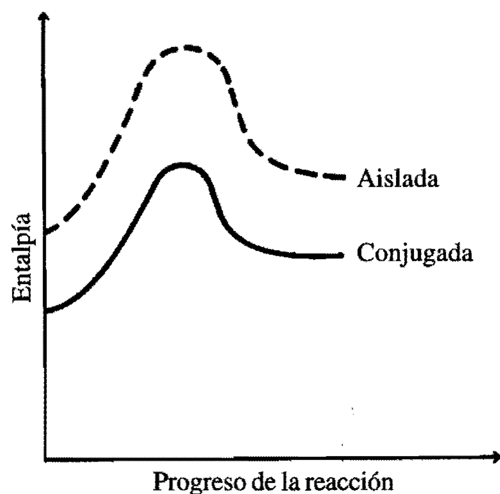


Fig. 8-7

Problema 8.44 Explique por qué el 1,3-butadieno y el O_2 no reaccionan a menos que se irradien con luz ultravioleta para dar el aducto-1,4.

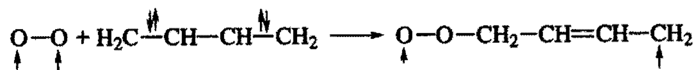


◀

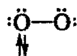
Usualmente, el estado fundamental del O_2 es un dirradical.



Se podría formar un enlace, pero el producto intermedio tiene dos electrones con el mismo espín y no se puede formar un segundo enlace.



Cuando se irradia, el O_2 se excita al estado singulete de espín apareado.



El singulete O_2 reacciona a través de un mecanismo concertado para dar el producto.

Problema 8.45 ¿Existe alguna inconsistencia entre el hecho de que el enlace C—H en el acetileno tiene la energía de enlace más grande de todos los enlaces C—H y que también es el más ácido? ◀

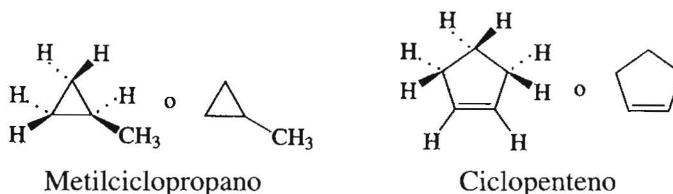
No. La energía de enlace es una medida de clivaje homolítico, ≡C:H ⟶ ≡C· + ·H. La acidez se debe a un clivaje heterolítico, ≡C:H + Base ⟶ ≡C:$^-$ + H$^+$(Base).

CAPÍTULO 9

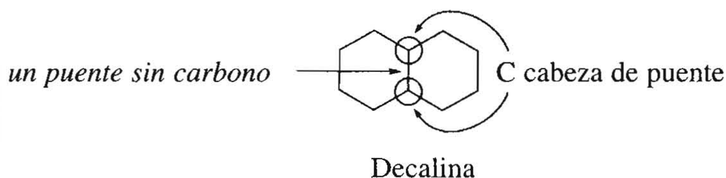
Hidrocarburos cíclicos

9.1 NOMENCLATURA Y ESTRUCTURA

Los hidrocarburos cíclicos se conocen como **cicloalcanos**: son ejemplos de **compuestos alicíclicos** (*ali*fáticos *cíclicos*). Los cicloalcanos, con la fórmula general C_nH_{2n}, son isómeros de los alquenos pero, a diferencia de estos, son compuestos saturados. El nombre que se les asigna se forma con el prefijo **ciclo-** y el nombre del alcano que tiene el mismo número de C en el anillo. Dos o más sustituyentes se listan en orden alfabético y reciben los números más bajos posibles. Usualmente, los compuestos alicíclicos se simbolizan mediante la forma apropiada de los anillos, sin los C en el anillo y con o sin los H enlazados.



Los compuestos **policíclicos** tienen más de un anillo; los que cuentan exactamente con dos anillos son **bicíclicos**. Los anillos pueden simplemente estar enlazados entre sí, como en el problema 9.1 *d*). Aquellos que comparten un enlace C—C se dice que están **unidos** como se ejemplifica con la decalina (biciclo[4.4.0]decano). Los C que son comunes a los dos anillos, dentro del círculo de la decalina en la figura siguiente, se conocen como C **cabeza de puente**.

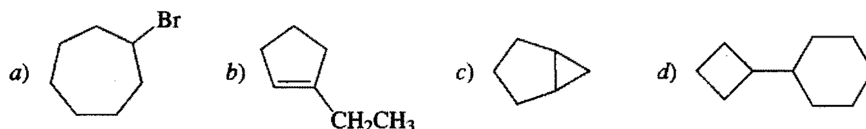


Decalina

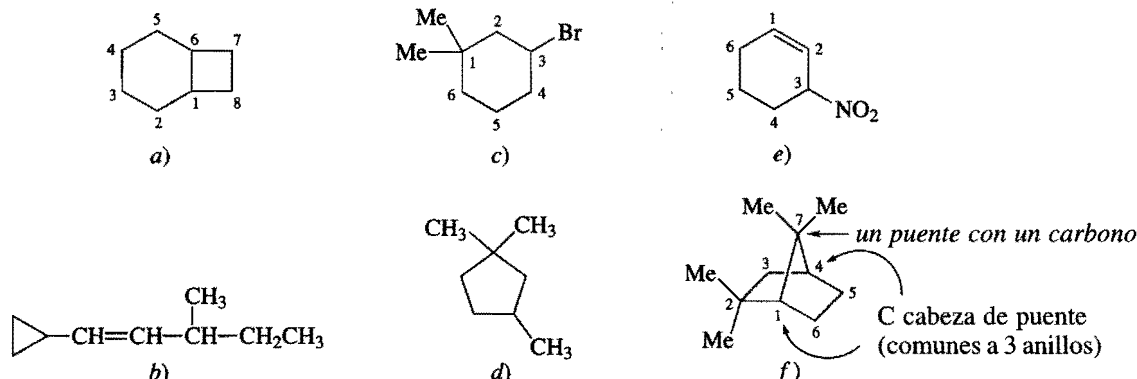
A diferencia de los bicíclicos unidos, los **bicíclicos de puente** tienen uno o más C que separan los C cabeza de puente, como en el problema 9.2 *f*).

Para los compuestos bicíclicos, el prefijo **biciclo-** se combina con paréntesis cuadrados que encierran los números separados por puntos, y al cual le sigue un nombre que indica el número total de átomos en los anillos unidos. Los números entre el paréntesis muestran cuántos C hay en cada puente uniendo a los C cabeza de puente y se citan en orden de tamaño decreciente.

Problema 9.1 Dibuje las fórmulas estructurales para *a*) bromocicloheptano; *b*) 1-etilciclopenteno; *c*) biciclo[3.1.0]hexano; *d*) ciclobutilciclohexano. ◀



Problema 9.2 Escriba el nombre de los siguientes compuestos

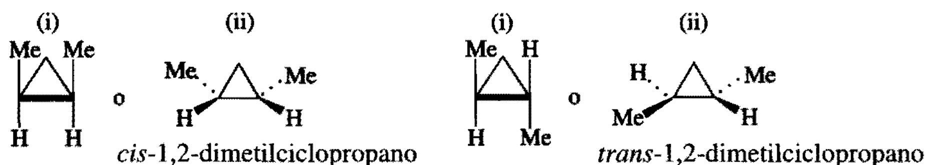


En *f*) C^1, C^2, C^3, C^4, C^5, C^6 constituyen un anillo; C^1, C^7, C^4, C^5, C^6, otro y C^1, C^2, C^3, C^4, C^7, un tercero. ◀

a) Este compuesto bicíclico de anillo pegado tiene un puente de cuatro carbonos integrado por C^2, C^3, C^4 y C^5, y un puente de dos carbonos en C^7 y C^8; el puente entre los C cabeza de puente no tiene átomos de carbono y el compuesto cuenta con ocho C; el nombre es biciclo[4.2.0]octano. *b*) El anillo del ciclopropano se considera como sustituyente de la cadena de carbonos más larga; el nombre es 1-ciclopropil-3-metil-1-penteno. *c)* Los sustituyentes, escritos en orden alfabético, se numeran de modo que los C tengan los números más bajos posibles. El nombre es 3-bromo-1,1-dimetilciclohexano. *d*) 1,1,3-trimetilciclopentano. *e*) 3-nitrociclohexeno (y *no* 6-nitrociclohexeno). Los C con doble enlace se numeran como *1* y *2*, para darle el número más pequeño al sustituyente. *f*) La numeración de los C de compuestos bicíclicos comienza con el C cabeza de puente más cercano a un sustituyente. Los sustituyentes que se encuentran en el puente más largo reciben los números más pequeños. El nombre es 2,2,7,7- tetrametilbiciclo[2.2.1]heptano.

9.2 ISOMERÍA GEOMÉTRICA Y QUIRALIDAD

Repase el capítulo 5. La imposibilidad de que los átomos que se encuentran en anillos roten completamente alrededor de sus enlaces σ conduce a la formación de isómeros *cis-trans* (geométricos) en los cicloalcanos.



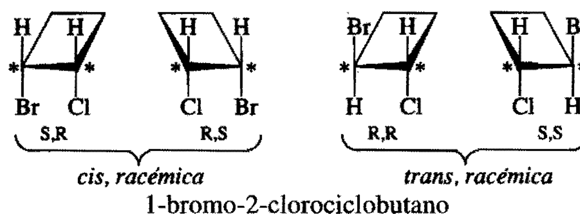
En estos diagramas se presentan las posibilidades de que (i) el anillo plano sea perpendicular al plano del papel, con el enlace o los enlaces de frente al observador resaltados y con los sustituyentes en el plano del papel proyectándose arriba y abajo, o (ii) el anillo plano está en el plano del papel con las "cuñas" proyectándose hacia el observador y los "puntos" alejados del mismo.

Como los C del anillo presentan hibridación sp^3, pueden ser centros quirales. Por tanto, los cicloalcanos sustituidos pueden ser isómeros geométricos, así como también enantiómeros o compuestos *meso*.

Problema 9.3 Dé los nombres, las fórmulas estructurales y las denominaciones estereoquímicas de los isómeros de *a*) bromoclorociclobutano, *b*) diclorociclobutano, *c*) bromoclorociclopentano, *d*) diyodociclopentano, *e*) dimetilciclohexano. Señale los C quirales. ◀

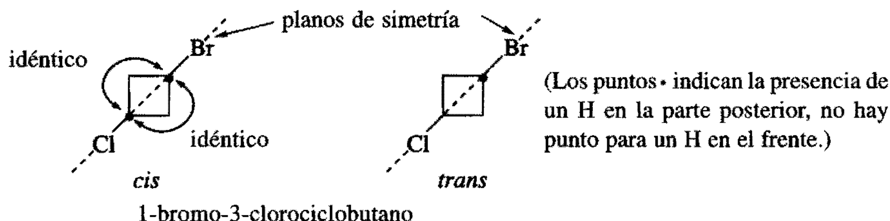
a) Solamente hay una estructura para el 1-bromo-1-clorociclobutano: 

En el 1-bromo-2-clorociclobutano hay isómeros *cis* y *trans*, y ambos C sustituidos son quirales. Los dos isómeros geométricos forman mezclas racémicas.



1-bromo-2-clorociclobutano

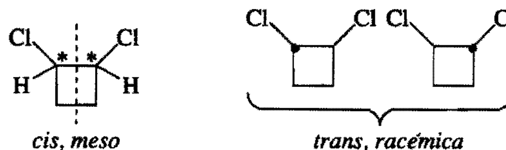
En el 1-bromo-3-clorociclobutano hay isómeros *cis* y *trans* pero no enantiómeros; los carbonos C^1 y C^3 no son quirales debido a que un plano perpendicular al anillo los bisecta al igual que a sus cuatro sutituyentes. La secuencia de átomos es idéntica y va alrededor del anillo en el sentido de las manecillas del reloj o en sentido contrario, desde C^1 hasta C^3.



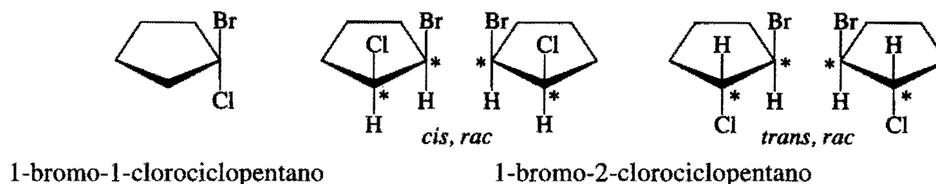
1-bromo-3-clorociclobutano

En estas fórmulas estructurales los demás átomos en C^1 y C^3 están directamente detrás de los que se muestran en la figura y se encuentran bisectados por el plano indicado.

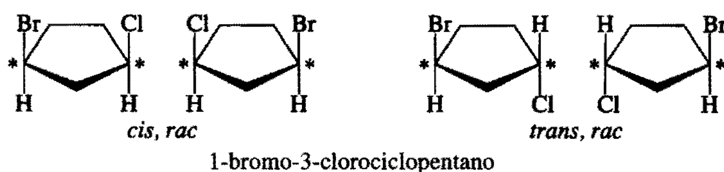
b) Igual que en *a*), salvo que el *cis*-1,2-diclorociclobutano tiene un plano de simetría (línea punteada inferior) y es *meso*.



c) Hay nueve isómeros porque los isómeros 1,2- y 1,3- tienen isómeros geométricos *cis* y *trans*, y estos tienen enantiómeros.



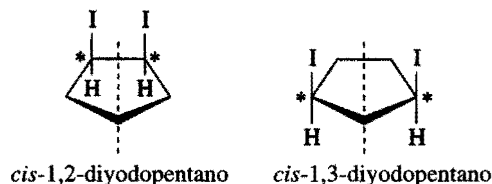
1-bromo-1-clorociclopentano 1-bromo-2-clorociclopentano



cis, rac *trans, rac*

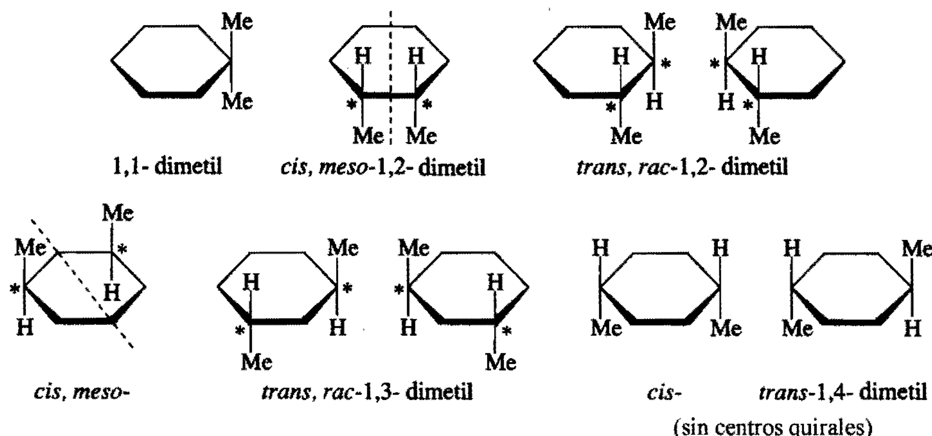
1-bromo-3-clorociclopentano

d) Los diyodociclopentanos son similares a los derivados bromoclorados, excepto en que los derivados diyodo *cis*-1,2- y *cis*-1,3- son *meso*. Ambos tienen planos de simetría.



cis-1,2-diyodopentano *cis*-1,3-diyodopentano

e) Hay nueve dimetilciclohexanos isoméricos.



1,1- dimetil *cis, meso*-1,2- dimetil *trans, rac*-1,2- dimetil

cis, meso- *trans, rac*-1,3- dimetil *cis*- *trans*-1,4- dimetil

(sin centros quirales)

9.3 CONFORMACIÓN DE CICLOALCANOS

TENSIÓN DE ANILLO

La estabilidad relativa de los cicloalcanos se puede determinar al comparar sus ΔH de combustión (problema 4.35) utilizando como base el número de unidades de CH_2. Los anillos tienen diferentes ΔH de combustión por unidad de CH_2 debido a que tienen cantidades diferentes de **tensión de anillo**.

Problema 9.4 *a)* Calcule el ΔH de la combustión por unidad de CH_2 para los primeros cuatro cicloalcanos, dados los siguientes ΔH de combustión en kJ/mol: ciclopropano, –2091; ciclobutano, –2744; ciclopentano, – 3320; ciclohexano, –3952. *b)* Escriba (i) la ecuación termodinámica para la combustión del ciclopropano y (ii) la ecuación teórica para la combustión de una unidad de CH_2 para cualquier anillo dado. *c)* ¿Cómo se correlacionan la estabilidad del anillo y su tamaño en los primeros cuatro cicloalcanos? ◀

a) Los valores de ΔH dados se dividen por el número de unidades de CH_2 en el anillo (3, 4, 5 y 6, respectivamente), para obtener: ciclopropano, –697; ciclobutano, –686; ciclopentano, –664; ciclohexano, –659. Observe que estos ΔH *por unidad* están en orden inverso al *total* de ΔH.

b) (i) $C_3H_6 + \frac{9}{2}O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 3H_2O \qquad \Delta H = -2091\ \text{kJ/mol}$

(ii) $-CH_2- + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O \qquad \Delta H < 0$

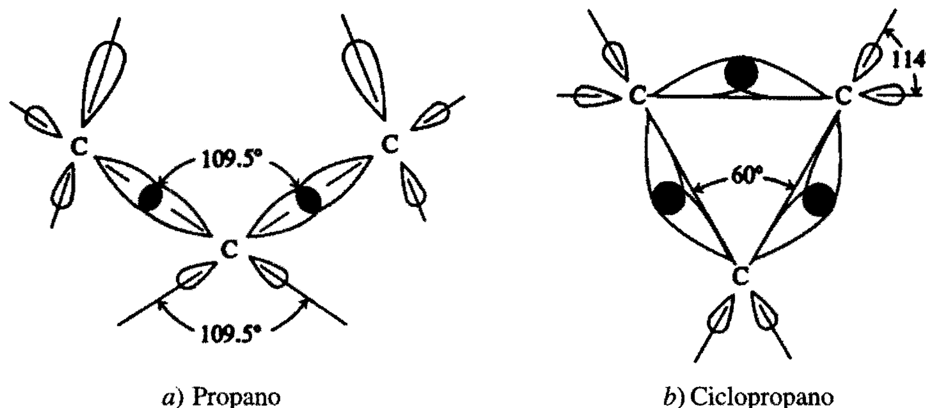
c) En (ii) de *b*), $\Delta H \equiv H(CO_2) + H(H_2O) - H(\frac{3}{2}O_2) - H(\text{unit})$. Por tanto, para los cuatro diferentes miembros del anillo en consideración,

$$H(\text{unit}) = \text{constante} - \Delta H$$

Ahora, a partir de *a*), el ΔH aumenta (se vuelve menos negativo) a medida que el tamaño del anillo es mayor. Por tanto, la *H* (unit) disminuye cuando el tamaño aumenta, lo cual implica que la *H* del anillo también disminuye cuando el tamaño aumenta. Sin embargo, una *H de anillo decreciente* significa una estabilidad *creciente* de anillo. En pocas palabras, *la estabilidad aumenta con el tamaño del anillo.*

Problema 9.5 Explique la tensión de anillo en el ciclopropano, en términos de la geometría y la superposición de orbitales. ◀

Los C del ciclopropano forman un triángulo equilátero con ángulos de 60° en los enlaces C—C—C, una desviación significativa del ángulo de enlace tetraédrico de 109.5°. Esta desviación con respecto al ángulo de enlace "normal" origina la **tensión de ángulo,** un componente importante de la tensión de anillo del ciclopropano. En términos de superposición de orbitales, los enlaces químicos más fuertes están formados por la mayor superposición de los orbitales atómicos. Para enlaces sigma, la superposición máxima se logra cuando los orbitales se encuentran frente a frente a lo largo del eje de enlace, como se muestra en la figura 9-1 *a*). Este tipo de superposición en el ciclopropano no podría llevar a un cierre del anillo para los C con hibridación sp^3 porque exigiría ángulos de enlace de 109.5°. Por tanto, la superposición debe eliminarse del eje de enlace para dar un enlace *curvo*, como aparece en la figura 9-1 *b*).



a) Propano

b) Ciclopropano

Fig. 9-1

Para minimizar la tensión de ángulo, los C asumen más carácter *p* en los orbitales que forman el anillo y más carácter *s* en los enlaces externos, en este caso los enlaces C—H. El carácter *p* adicional cierra el ángulo esperado, mientras que cuando hay más carácter *s* se abre el ángulo. El ángulo de enlace observado de H—C—H tiene 114°, de manera que confirma esta sugerencia. Claramente hay desviaciones del orbital *p* puro y de las hibridaciones sp, sp^3 y sp^2.

Problema 9.6 ¿Qué factor, además del ángulo de tensión, contribuye a la tensión del anillo del ciclopropano? ◀

Debido a que la molécula del ciclopropano es un anillo planar, los tres pares de H se eclipsan entre sí como en el *n*-butano (*véase* la figura 4-4) para introducir una **fuerza eclipsante (torsional).**

Problema 9.7 *a*) ¿Por qué el ΔH del *cis*-1,2-dimetilciclopropano es mayor que el de su isómero *trans*? *b*) ¿Cuál isómero es más estable? ◀

a) Hay más eclipsamiento en el isómero *cis* porque los grupos metilo están más cerca. *b*) El isómero *trans* es más estable.

CONFORMACIONES DEL CICLOBUTANO Y DEL CICLOPENTANO

Problema 9.8 Explique por qué la tensión de anillo del ciclobutano sólo es ligeramente menor que la del ciclopropano. ◀

Si los C del anillo del ciclobutano fueran coplanares, formarían un cuadrado rígido con ángulos internos de 90°. La desviación con respecto a los ángulos de 109.5° no sería tan grande como para el ciclopropano, y habría en él un ángulo de tensión menor. Sin embargo, en cierto modo esto se compensa por el hecho de que la tensión eclipsante involucra a cuatro pares de H, un par más que en el ciclopropano.

En realidad, la tensión eclipsante se reduce debido a que el ciclobutano no es una molécula plana y rígida. Por el contrario, existe una mezcla equilibrada de dos conformaciones irregulares flexibles que se intercambian rápidamente (figura 9-2), liberando de ese modo la tensión eclipsante. La condición de irregularidad de las conformaciones equilibra más el ligero incremento en la tensión del ángulo (que ahora mide 88°). Los H que se hallan dentro de un recuadro en la figura 9-2 se alternan en posiciones arriba y abajo, que se proyectan hacia afuera con respecto al anillo.

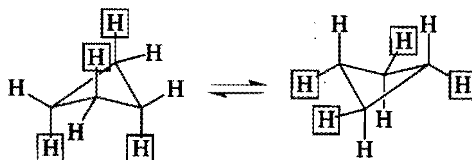


Fig. 9-2

Problema 9.9 Trace la conformación irregular flexible del ciclobutano en una proyección de Newman. ◀

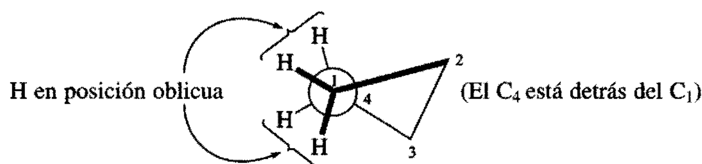
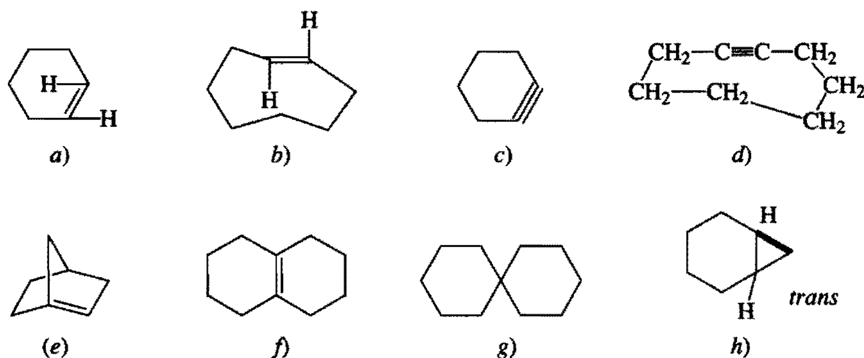


Fig. 9-3

Véase la figura 9-3. El círculo representa los C de cualquier enlace de anillos dado C—C. Los demás C del anillo se unen a estos dos C, uno al C del frente (línea gruesa) y el otro al C de atrás (línea delgada). Esta fórmula de la proyección de Newman revela que los H en C adyacentes están inclinados en la conformación irregular.

Problema 9.10 ¿Los siguientes compuestos son estables? ◀



a) No. Un *trans*-ciclohexeno está demasiado tensionado. La unidad *trans* C—C=C—C no puede estar en puente con más de dos C. Los *trans*-cicloalcanos son estables cuando tienen ocho miembros, *b*), y anillos más grandes. *c*) No. Los cicloalcanos con menos de ocho C están demasiado tensionados. El enlace triple impone linealidad en los cuatro C del enlace C—C≡C—C, el cual no puede estar en puente con dos C más, pero sí puede estarlo con cuatro C como en *d*). *e*) No. Un compuesto bicíclico con C cabeza de puente no puede tener un doble enlace en una posición de cabeza de puente (a menos que uno de los anillos tenga, por lo menos, ocho C). Un C cabeza de puente y los tres átomos enlazados a él no pueden asumir la estructura realmente plana requerida para un C con hibridación sp^2; esta condición se conoce como **regla de Bredt.** *f*) Sí. Este existe porque uno de los puentes no tiene C y estos C cabeza de puente pueden utilizar fácilmente orbitales híbridos sp^2 para formar enlaces sigma trigonales, planares. *g*) Sí. Compuestos (**espiranos**) que tienen un C único que está unido a dos anillos separados se conocen para anillos de todos los tamaños. Sin embargo, los anillos tienen que estar en ángulo recto.



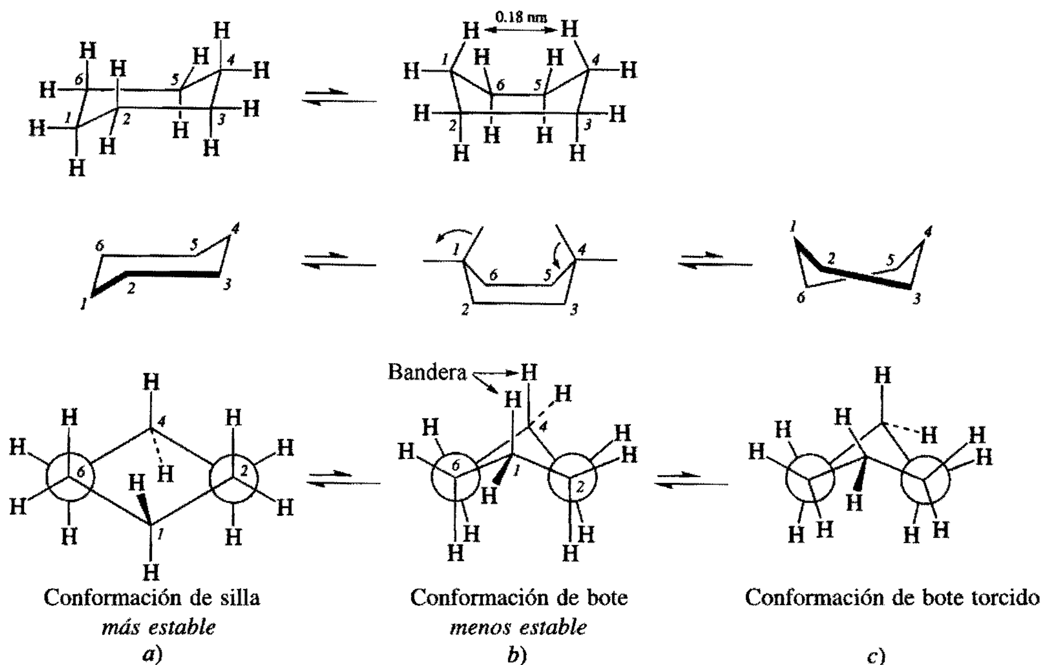
h) No. Los anillos con tres y seis miembros no pueden ser convertidos a la posición *trans* porque existe demasiada tensión.

CONFORMACIONES DEL CICLOHEXANO

Problema 9.11 Entre los cicloalcanos hasta con 13 C por anillo, el ciclohexano tiene la menor tensión de anillo. ¿Se podría esperar esto si el ciclohexano tuviera un anillo hexagonal plano? ◀

No. Un hexágono plano tendría una tensión de anillo considerable. Tendría seis pares de H eclipsados y ángulos de enlace de 120° para el enlace C—C—C, que se desviarían en 10.5° del ángulo tetraédrico de 109.5°.

El ciclohexano minimiza su tensión de anillo por ser irregular antes que plano. Las dos conformaciones extremas son la de **silla** que es la más estable y la de **bote** que es la menos estable. La conformación de **bote torcido** es menos estable que la de silla en cerca de 23 kJ/mol, pero es más estable que la de bote, y se forma a partir de esta última mediante un movimiento de "bandera" a la izquierda y a la derecha. *Véase* la figura 9-4.



Conformación de silla *más estable* *a*) | Conformación de bote *menos estable* *b*) | Conformación de bote torcido *c*)

Fig. 9-4

Problema 9.12 En términos de interacciones eclipsantes explique por qué *a*) la conformación de silla es más estable que la de bote y *b*) la conformación de bote torcido es más estable que la de bote. ◀

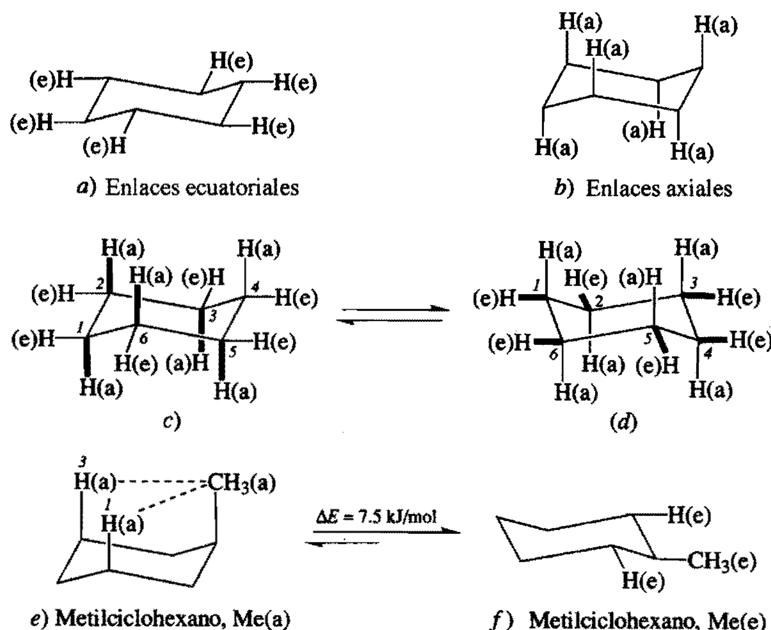
a) En la forma de bote, figura 9-4 *b*), se eclipsan los siguientes pares de enlaces C^1—C^2 con C^3—C^4, y C^1—C^6 con C^4—C^5. Además, los H en C^2—C^3 y C^5—C^6 también se eclipsan. La tensión adicional surge de la acumulación de los H con movimiento "de bandera" en C^1 y C^4, que se señalan entre sí. Esto se conoce como **tensión estérica** porque los H tienden a ocupar el mismo espacio. En la forma de silla (figura 9-4 *a*), todos los enlaces C—C están inclinados y un par de H ubicados en C adyacentes es *anti* y el otro par es *de izquierda* (ver la proyección de Newman).

b) El giro de C^1 y C^4 los aleja de la forma de bote entre sí y les da la conformación flexible de bote torcido, en donde las interacciones estéricas y todas las interacciones eclipsadas se reducen [figura 9-4 *c*)].

CICLOHEXANOS SUSTITUIDOS

1. Enlaces axiales y ecuatoriales

Seis de los doce H del ciclohexano son **ecuatoriales** (e) y se proyectan desde el anillo, formando un cinturón alrededor del perímetro del anillo como en la figura 9-5 *a*). Los otros seis H, que se muestran en la figura 9-5 *b*) son **axiales**, (a), perpendiculares al plano del anillo y paralelos entre sí. Tres de estos H axiales en C alternos se muestran hacia arriba y los otros tres hacia abajo.



a) Enlaces ecuatoriales

b) Enlaces axiales

c)

(*d*)

e) Metilciclohexano, Me(a)

f) Metilciclohexano, Me(e)

Fig. 9-5

Al pasar de una conformación de silla a otra, también cambian los enlaces axiales que se muestran con líneas gruesas en la figura 9-5 *c*), a enlaces ecuatoriales en la figura 9-5 *d*). De manera similar, los enlaces ecuatoriales de la figura 9-5 *c*) se convierten en enlaces axiales en la figura 9-5 *d*).

Problema 9.13 Indique las denominaciones conformacionales de los H que se encuentran en recuadro en la figura 9-2. ◀

Axial a la izquierda; *ecuatorial* a la derecha.

2. Ciclohexanos monosustituidos

Al reemplazar el H por el CH_3 se obtienen dos conformaciones de silla diferentes; en la figura 9-5 *e*), el CH_3 es axial; y en la figura 9-5 *f*) el CH_3 es ecuatorial. Para el metilciclohexano, la conformación con el CH_3 axial es menos estable y tiene 7.5 kJ/mol más de energía. Esta diferencia en la energía se puede analizar en dos formas:

Interacciones diaxiales 1,3- (efecto transanular). En la figura 9-5 *e*), el CH_3 axial está más cerca de los dos H axiales de lo que está el CH_3 ecuatorial con respecto a los H ecuatoriales en la figura 9-5 *f*). El impedimento estérico para cada interacción diaxial 1,3- de CH_3—H es de 3.75 kJ/mol, y el total es de 7.5 kJ/mol para ambas.
Interacción de izquierda (gauche) (figura 9-6). Un CH_3 axial en el C^1 tiene una interacción de izquierda con el enlace C^2—C^3 del anillo. Una interacción de izquierda también es de 3.75 kJ/mol; para las dos la diferencia en energía es de 7.5 kJ/mol. El CH_3 ecuatorial que se indica como (CH_3) es *anti* con respecto al enlace de anillo C^2—C^3.

En general, un *sustituyente dado prefiere la posición ecuatorial menos agrupada a la posición axial más agrupada.*

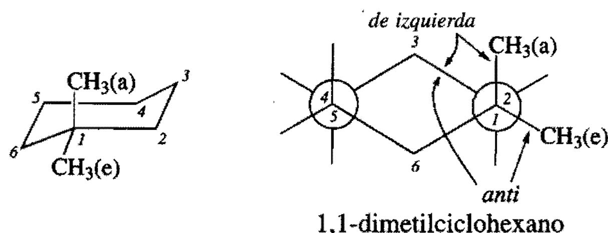


Fig. 9-6

Problema 9.14 *a*) Trace las estructuras conformacionales de silla que sean posibles para los siguientes pares de dimetilciclohexanos: i) *cis* y *trans*-1,2-; ii) *cis* y *trans*-1,3-; iii) *cis* y *trans*-1,4-. *b*) Compare la estabilidad de las conformaciones más estables para cada par de isómeros geométricos. *c*) Determine cuáles de los isómeros de dimetilciclohexano son quirales. ◀

Cuando se utilizan conformaciones de silla, la mejor manera de determinar si los sustituyentes son *cis* o *trans* es mirar los grupos axiales y no los ecuatoriales. Si un enlace axial está arriba y el otro abajo, el isómero es *trans*; si ambos enlaces están arriba (o abajo), el isómero geométrico es *cis*.

a) (i) Dado que un eje axial está arriba y otro abajo, el isómero 1,2- se considera *trans* (figura 9-7). Los enlaces ecuatoriales también son *trans* aunque esto no resulta obvio a partir de la estructura. En el isómero *cis*-1,2-, un H y un CH_3 son *trans* entre sí (figura 9-8).
(ii) En el isómero 1,3- ambos enlaces axiales están arriba (o abajo) y son *cis* (figura 9-9). En la conformación más estable [figura 9-9 *a*)], ambos CH_3 son ecuatoriales. En el isómero *trans*, un CH_3 es axial y otro es ecuatorial (figura 9-10).
(iii) En el isómero 1,4-los ejes axiales están en direcciones opuestas y son *trans* (figura 9-11).

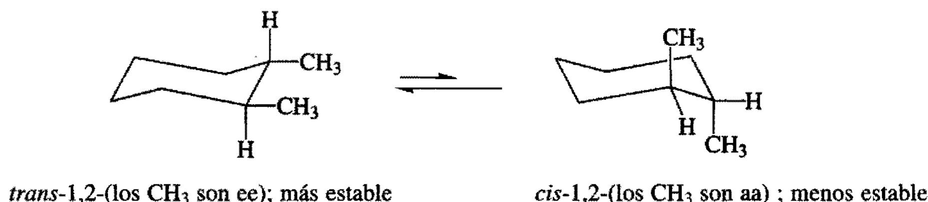
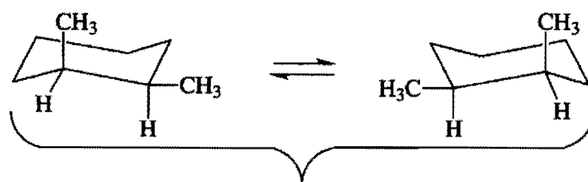
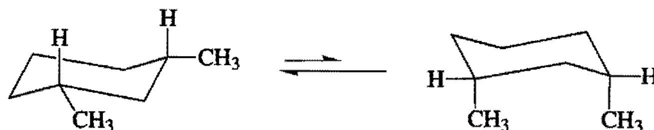


Fig. 9-7



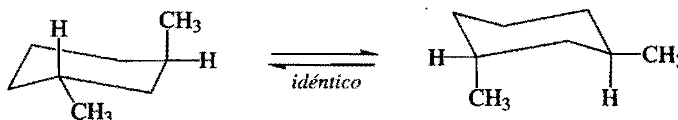
cis-1,2-(los CH_3 son ea); enantiómeros conformacionales

Fig. 9-8



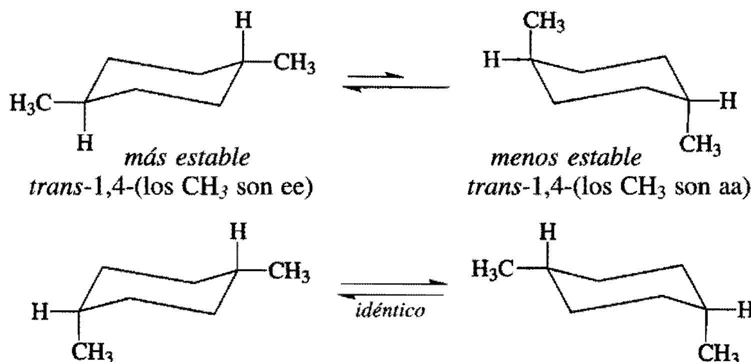
a) *cis*-1,3-(los CH_3 son ee); más estable *b*) *cis*-1,3-(los CH_3 son aa); menos estable

Fig. 9-9



trans-1,3-(los CH_3 son ea)

Fig. 9-10



cis-1,4-(los CH_3 son ea)

Fig. 9-11

b) Dado que un sustituyente (e) es más estable que un sustituyente (a), en cada caso el isómero de los CH_3 ee es más estable que el isómero de los CH_3 ea.

(i) *trans* > *cis* (ii) *cias* > *trans* (iii) *trans* > *cias*

c) La mejor manera de detectar la quiralidad en compuestos cíclicos es examinar las estructuras planas como en el problema 9.3 *e*); *trans*-1,2- y *trans*-1,3- son los isómeros quirales.

Problema 9.15 Exponga sus razones para seleccionar los isómeros de dimetilciclohexano que se muestran en las figuras 9-7 a 9.11 que existen como: *a*) un par de enantiómeros configuracionales, cada uno de los cuales existe en una conformación; *b*) un par de diastereómeros conformacionales; *c*) un par de enantiómeros configuracionales, cada uno de los cuales existe como un par de diastereómeros conformacionales; *d*) una sola conformación; *e*) un par de enantiómeros conformacionales. ◀

a) El *trans*-1,3-dimetilciclohexano es quiral y existe como dos enantiómeros. Cada enantiómero es (ae) y tiene solamente una conformación.
b) Tanto el *cis*-1,3-dimetilciclohexano como el *trans*-1,4-dimetilciclohexano tienen diastereómeros conformacionales; el (ee) estable y el (ea) inestable. Ninguno tiene isómeros configuracionales.
c) El *trans*-1,2-dimetilciclohexano es una forma racémica de un par de enantiómeros configuracionales. Cada enantiómero tiene diatereómeros conformacionales (ee) y (aa).
d) El *cis*-1,4-dimetilciclohexano no tiene ningún C quiral y solamente cuenta con una conformación (ae) única.
e) El *cis*-1,2-dimetilciclohexano tiene dos conformaciones (ae) que no son imágenes especulares que se puedan superponer.

Problema 9.16 Utilice las interacciones 1,3- y las interacciones de izquierda (*gauche*), cuando sea necesario, para encontrar la diferencia de energía entre *a)* *cis*-1,3-dimetilcilcohexano y *trans*-1,3-dimetilcilcohexano; *b)* (ee) *trans*-1,2-dimetilciclohexano y (aa) *trans*-1,2-dimetilciclohexano. ◄

Todas las interacciones CH_3/H 1,3- y de izquierda (*gauche*) CH_3/CH_3 le dan a la molécula 3.75 kJ/mol de inestabilidad.

a) En el isómero *cis*-1,3 (figura 9-9), la conformación más estable tiene CH_3 (ee) y, por consiguiente, no tiene interacciones 1,3-. El isómero *trans* tiene CH_3 (ea). El CH_3 axial cuenta con dos interacciones 1,3-CH_3/H que equivalen a 2(3.75) = 7.5 kJ/mol de inestabilidad. El isómero *cis* es *más* estable que el isómero *trans* en 7.5 kJ/mol.
b) *Véase* la figura 9-12; (ee) es más estable que (aa) en 15.0 – 3.75 = 11.25 kJ/mol.

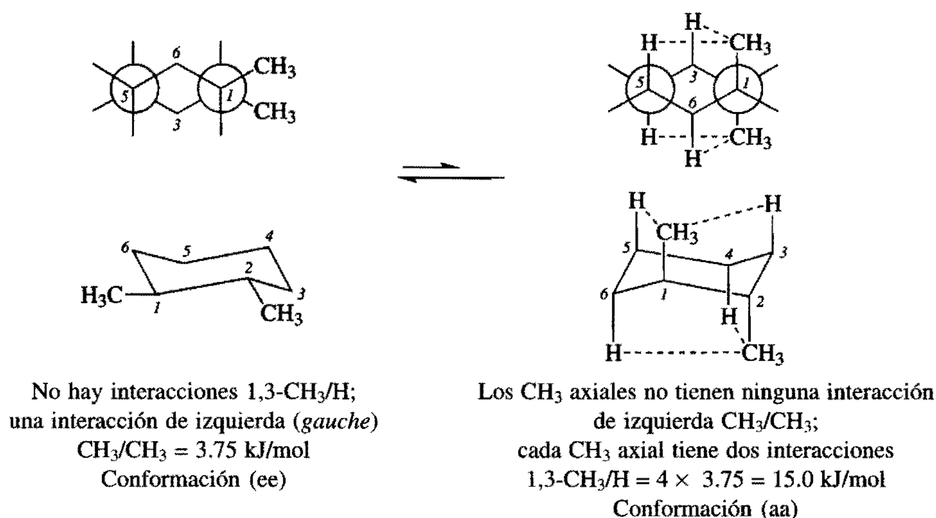


Fig. 9-12

Problema 9.17 Escriba la estructura de la conformación preferida de *a)* *trans*-1-etil-3-isopropilciclohexano; *b)* cloruro de *cis*-2-cloro-*cis*-4-clorociclohexilo. ◄

a) El isómero *trans*-1,3- es (ea); el grupo más voluminoso, en este caso el *i*-propilo, es ecuatorial, y el grupo más pequeño, en este caso el etilo, es axial. *Véase* la figura 9-13 *a*).
b) *Véase* la figura 9-13 *b*).

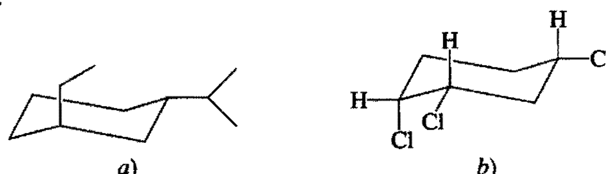


Fig. 9-13

Problema 9.18 Usted desea determinar la velocidad relativa de la reacción de un Br axial y uno ecuatorial en un desplazamiento S_N2. ¿Puede usted comparar *a)* *cis*-1-metil-4-bromociclohexano y *trans*-1-metil-4-bromociclohexano; *b)* *cis*-1-*t*-butil-4-bromociclohexano y *trans*-1-*t*-butil-4-bromociclohexano; *c)* *cis*-3,5-dimetil-*cis*-1-bromociclohexano y *cis*-3,5-dimetil-*trans*-1-bromociclohexano? ◀

a) Los sustituyentes *trans* son (ee), los sustituyentes *cis* son (ea). Aunque el CH_3 es más voluminoso y tiene una preferencia mayor por (e) que el Br, la diferencia en preferencia es pequeña y existe un número apreciable de moléculas con el Br (e) y el CH_3 (a). En ningún momento están allí conformaciones Br solamente en una posición (a). Estos isómeros, por tanto, no se pueden usar para este propósito.

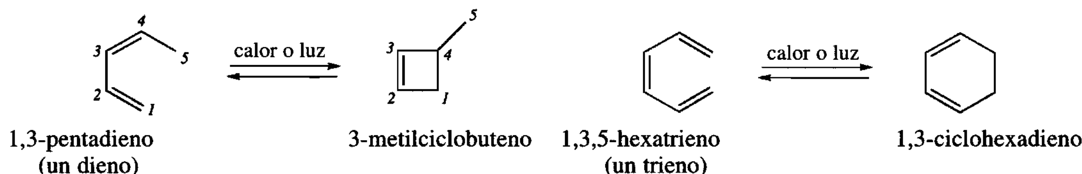
b) El grupo *t*-butil voluminoso solamente puede ser (e). Prácticamente en todas las moléculas del isómero *cis*, el Br está obligado a ser (a). Todas las moléculas del isómero *trans* tienen un Br (e). Debido a que el *t*-butil "congela" la conformación y evita la interconversión, estos isómeros se *pueden* utilizar.

c) Los grupos *cis*-3,5-dimetilo son casi exclusivamente (ee) para evitar interacciones 1,3-CH_3/CH_3 severas que se presentarían si fueran (aa). Estos *cis*-CH_3 congelan la conformación. Cuando el Br en el C^1 es *cis*, tiene una posición (e); cuando es *trans*, tiene una posición (a). Estos isómeros se pueden usar.

9.4 SÍNTESIS

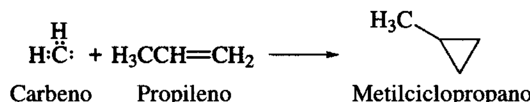
CICLIZACIÓN INTRAMOLECULAR

Esta técnica se aplica a muchos compuestos de cadena abierta, como se estudió en los capítulos anteriores. Aquí resulta pertinente estudiar la ciclización intramolecular de los polienos (una **reacción electrocíclica**).

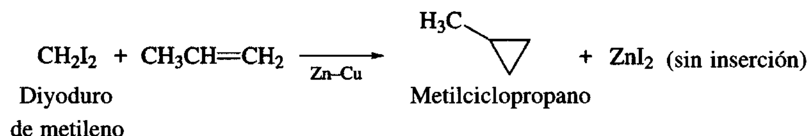


CICLIZACIÓN INTERMOLECULAR

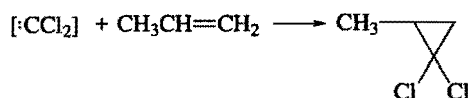
En este método se unen en un anillo dos –ocasionalmente más– compuestos de cadena abierta. Los ejemplos son las síntesis comunes de ciclopropanos mediante la adición de carbeno (CH_2) o de carbenos sustituidos a los alquenos (sección 6.4).



El metileno se puede transferir directamente a partir de una mezcla reactiva, la aleación CH_2I_2 + Zn-Cu, al alqueno sin ser generado como un producto intermedio (**reacción de Simmons-Smith**).



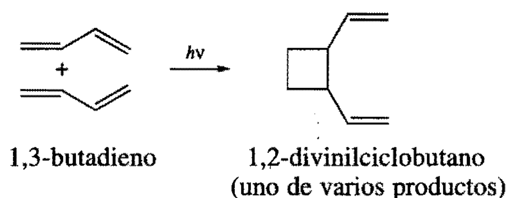
Problema 9.19 El carbeno :CCl_2 generado a partir del cloroformo, el $CHCl_3$ y el KOH, en presencia de alquenos, dan ciclopropanos sustituidos. Escriba la ecuación para la reacción del :CCl_2 y el propeno. ◀



Diclorocarbeno [*véase* el problema 7.56 *c*)]   1,1-dicloro-2-metilciclopropano

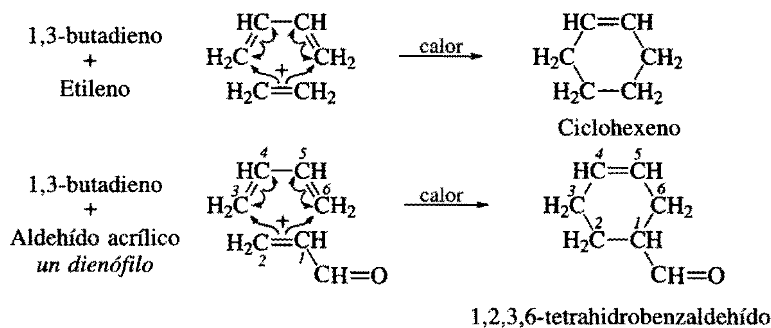
Otra clase de ciclizaciones intermoleculares es la que corresponde a las **Reacciones de cicloadición de alquenos y alquinos**

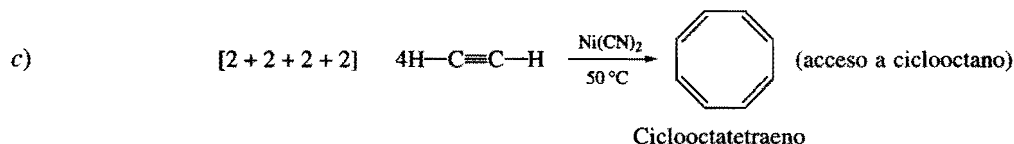
a) [2 +2]. La dimerización de alquenos, catalizada con luz ultravioleta, produce ciclobutanos en un paso.



1,3-butadieno   1,2-divinilciclobutano (uno de varios productos)

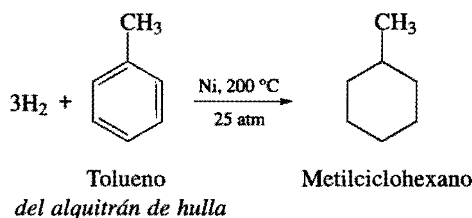
b) [2 + 4] (la reacción de Diels-Alder, sección 8.7). Un dieno conjugado y un alqueno forman un ciclohexeno. Los alquenos reactivos (dienófilos) tienen grupos de atracción electrónica en sus C insaturados.



c) 

Ciclooctatetraeno

Los ciclohexanos se pueden formar mediante la hidrogenación de compuestos con anillos de benceno, muchos de los cuales se aíslan de la hulla, como se ilustra con el tolueno:



Tolueno *del alquitrán de hulla*   Metilciclohexano

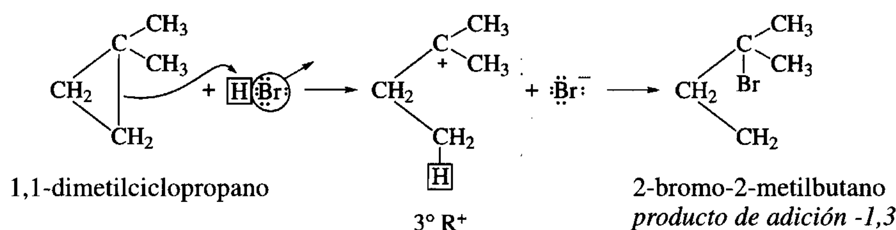
9.5 QUÍMICA

La química de hidrocarburos cíclicos y sus análogos correspondientes de cadena abierta es similar. Las excepciones son los ciclopropanos, cuyos anillos tensionados abren fácilmente, y los ciclobutanos, cuyos anillos abren con dificultad. Los anillos más grandes son estables [*véase* el problema 9.4 *c*)].

Problema 9.20 Aunque los ciclopropanos son menos reactivos que los alquenos, presentan reacciones de adición similares. *a*) Explique esta condición mediante la geometría y la superposición de orbitales. *b*) ¿Cómo se asemeja la adición de HBr al 1,1-dimetilciclopropano a la adición de Markovnikov? ◀

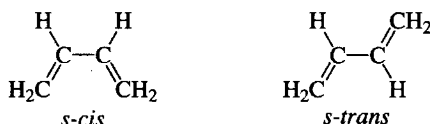
a) Debido a la tensión del anillo en el ciclopropano (problema 9.5), existe menos superposición de orbitales (figura 9-1) y los electrones sigma son susceptibles al ataque de los electrófilos.

b) El protón del HBr es atacado por un par de electrones de un enlace sigma de forma curva del ciclopropano, para formar un carbocatión que agrega el Br^- para dar un producto de adición 1,3-Markovnikov.



Problema 9.21 ¿Cuál es la conformación del 1,3-butadieno que participa en la reacción de Diels-Alder, por ejemplo, con eteno? ◀

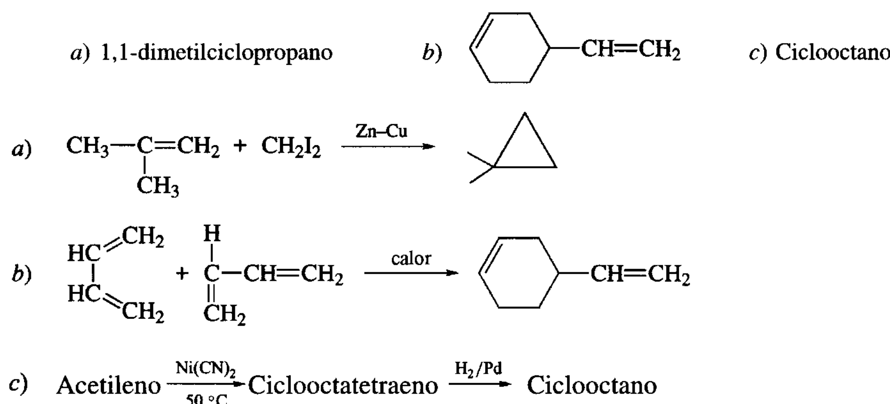
Las dos conformaciones de 1,2-butadieno son *s-cis* (**cisoide**) y *s-trans* (**transoide**):



Aunque *s-trans* es la conformación más favorable, la reacción ocurre con *s-cis* porque esta tiene su doble enlace en el mismo lado del enlace simple que los conecta; por tanto, se logra la forma estable del ciclohexeno con un enlace doble *cis*. La reacción de la conformación *s-trans* con el eteno no permitiría la formación del *trans*-ciclohexeno porque la tensión lo haría imposible [problema 9.10 *a)*]. A medida que la conformación *s-cis* reacciona, el equilibrio entre las dos conformaciones se corre hacia el lado *s-cis*, y de esta manera, todos los *s-trans* no reactivos se revierten a la conformación *s-cis* reactiva.

Problema 9.22 Proponga una síntesis para los siguientes compuestos alicíclicos a partir de compuestos acíclicos.

a) 1,1-dimetilciclopropano *b*) [ciclohexenil]—CH=CH$_2$ *c*) Ciclooctano ◀



Problema 9.23 Comenzando con el ciclopentanol, muestre las reacciones y los reactivos necesarios para preparar *a*) ciclopenteno, *b*) 3-bromociclopentano, *c*) 1,3-ciclopentadieno, *d*) *trans*-1,2-dibromociclopentano, *e*) ciclopentano ◀

Ciclopentanol —(H_2SO_4, calor)→ Ciclopenteno *a*) —(NBS)→ *b*) —(KOH alc.)→ *c*)

Ciclopenteno *a*) —(Br_2)→ *d*); Ciclopenteno *a*) —(H_2/Pt)→ *e*)

Problema 9.24 Complete las siguientes reacciones:

a) 1-metilciclohexeno + HBr ⟶ *b*) ozonólisis de 1-metilciclohexeno *c*) ciclopropano + H_2 $\xrightarrow[\text{Ni}]{120\ °\text{C}}$

d) ciclopropano + Br_2 ⟶ *e*) ciclobutano + H_2 $\xrightarrow[200\ °\text{C}]{\text{Ni}}$ *f*) ciclopentano + H_2 $\xrightarrow[200\ °\text{C}]{\text{Ni}}$

g) ciclopropano + $KMnO_4$ ⟶ *h*) metilciclopropano + $KMnO_4$ ⟶ ◀

Los cicloalquenos se comportan químicamente como alquenos.

a) 1-bromo-1-metilciclohexano (una adición de Markovnikov) *b*) $CH_3C(=O)CH_2CH_2CH_2CH_2CHO$

c) $CH_3CH_2CH_3$. Bajo estas condiciones, el anillo de tres miembros tensionado se abre. *d*) $BrCH_2CH_2CH_2Br$. De nuevo, el anillo de tres miembros se abre. *e*) $CH_3CH_2CH_2CH_3$. El anillo de cuatro miembros tensionado se abre, pero se requiere una temperatura más alta que en *c*). *f*) No hay reacción. El anillo de cinco miembros no tiene tensión. *g*) No hay reacción. Inclusive los anillos tensionados son estables durante la oxidación. *h*) ▽–COOH, ácido ciclopropanocarboxílico.

Problema 9.25 Los cicloalcanos con más de seis C son difíciles de sintetizar a través de cierres intramoleculares del anillo, aunque son estables. De otro lado, los ciclopropanos se sintetizan de esta manera, aunque son los cicloalcanos menos estables. ¿Son incompatibles estos hechos? Explique su respuesta ◀

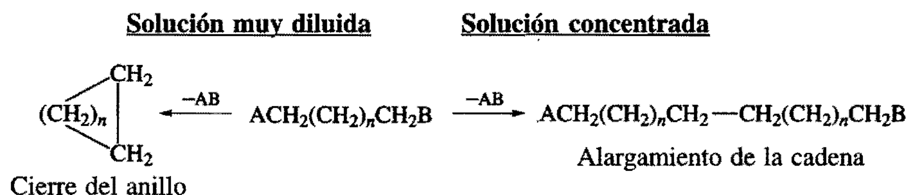
No. La relativa facilidad de síntesis de los cicloalcanos mediante la ciclización intramolecular depende de la estabilidad del anillo y de la probabilidad de enlace de los dos extremos de la cadena, para formar un enlace de C a C, cerrando de este modo el anillo. Esta probabilidad es mayor para los anillos más pequeños y disminuye a medida que el tamaño del anillo aumenta. La interacción de la estabilidad del anillo y este factor de probabilidad se resumen a continuación (los números representan los tamaños del anillo).

Probabilidad de cierre del anillo	$3 > 4 > 5 > 6 > 7 > 8 > 9$
Estabilidad térmica	$6 > 7, 5 > 8, 9 >> 4 > 3$
Facilidad de síntesis	$5 > 3, 6 > 4, 7, 8, 9$

El alto rendimiento del ciclopropano indica que un factor favorable de probabilidad domina sobre la inestabilidad del anillo. Para anillos con más de seis C, el efecto de la estabilidad del anillo es superado por el factor de probabilidad altamente desfavorable.

Problema 9.26 Explique el hecho de que las ciclizaciones intramoleculares en anillos con más de seis C se efectúan a concentraciones extremadamente bajas (**método de Ziegler**). ◀

Las cadenas también reaccionan a nivel intermolecular para formar cadenas más largas. Aunque las reacciones intramoleculares por lo común son más rápidas que las reacciones intermoleculares, lo contrario es válido en la reacción de cadenas que conducen a anillos con más de seis C. Esta reacción lateral a partir de colisiones entre cadenas diferentes se minimiza al llevar a cabo la reacción en soluciones extremadamente diluidas.



9.6 TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR DE REACCIONES PERICÍCLICAS

La formación de alicíclicos mediante reacciones electrocíclicas y de cicloadición (sección 9.4) procede en estados de transición cíclicos de un paso que tienen poco o ningún carácter iónico o de radical libre. Estas reacciones **pericíclicas** (cierre del anillo) se interpretan mediante las **reglas de Woodward-Hoffmann**; en las reacciones, los nuevos enlaces σ del anillo se forman a partir de la superposición frontal de los orbitales p de los reactantes insaturados.

REACCIONES INTERMOLECULARES

Las reglas establecen que:

1. La reacción ocurre cuando el orbital molecular vacío más bajo (OMVB) de un reactante se superpone con el orbital molecular ocupado más alto (OMOA) del otro reactante. Si la reacción se presenta entre moléculas diferentes, una de ellas puede aportar el orbital vacío más bajo y la otra el ocupado más alto.
2. La reacción solamente es posible cuando los lóbulos superpuestos de los orbitales p del OMVB y del OMOA tienen el mismo signo.
3. Únicamente se consideran los orbitales atómicos p de los orbitales moleculares que interactúan, cuando es su superposición la que produce los dos nuevos enlaces σ para cerrar el anillo.

1. Dimerización del eteno [2 + 2] para el ciclobutano

Los números entre paréntesis indican que la cicloadición implica dos especies, cada una con dos electrones π. Sin luz ultravioleta, se encuentra la situación que se indica en la figura 9-14 *a*). La irradiación con luz ultravioleta causa una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (figura 8-3), y ahora prevalece la simetría apropiada del orbital para superponerse [figura 9-14 *b*)].

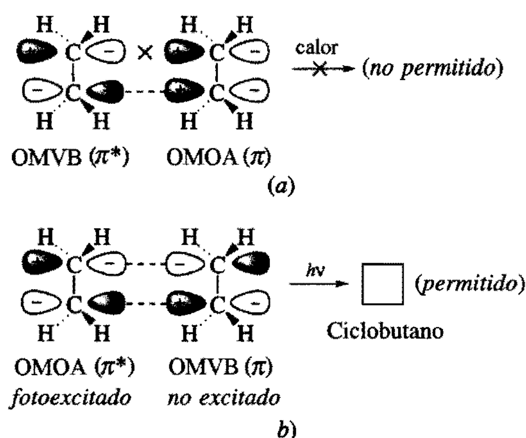


Fig. 9-14

2. Reacción de Diels-Alder [2 + 4]

Véase la figura 9-15.

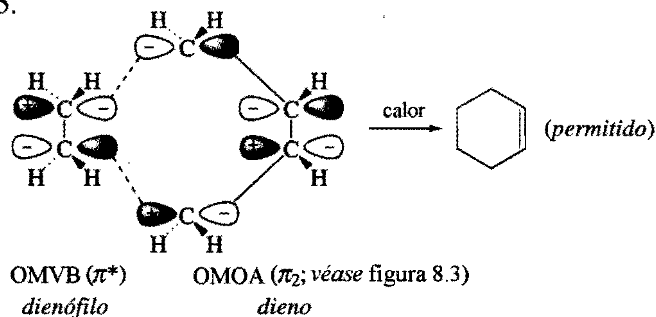
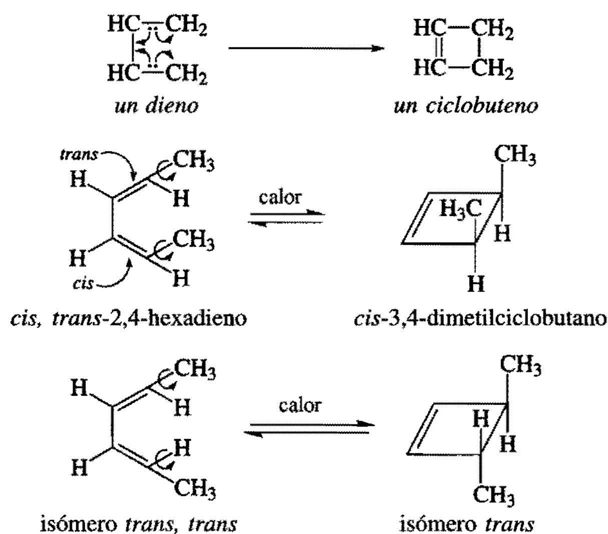


Fig. 9-15

REACCIONES ELECTROCÍCLICAS (INTRAMOLECULARES)

En reacciones electrocíclicas de polienos conjugados, se pierde un doble enlace y se forma un enlace simple entre los C terminales para generar un anillo. La reacción es reversible.



Para alcanzar esta estereoespecificidad, ambos C terminales rotan 90° en la *misma* dirección, giro que se conoce como **movimiento conrotatorio.** El movimiento de estos C en direcciones opuestas (una en el sentido de las manecillas del reloj y la otra en sentido contrario) se denomina **disrotatorio.**

La regla de Woodward-Hoffmann, que permite el análisis apropiado de la estereoquímica, es: **Tiene que considerarse la simetría del orbital molecular más alto ocupado,** y la rotación ocurre para permitir la superposición de dos lóbulos del mismo signo de los orbitales *p* para formar el enlace σ después de la rehibridación.

Entonces, el orbital molecular ocupado más alto requiere de un movimiento conrotatorio [figura 9-16 *a*)]. La irradiación causa un movimiento disrotatorio a través de la excitación de un electrón a partir de $\pi_2 \rightarrow \pi_3$, que ahora se convierte en OMOA [figura 9-16 *b*)].

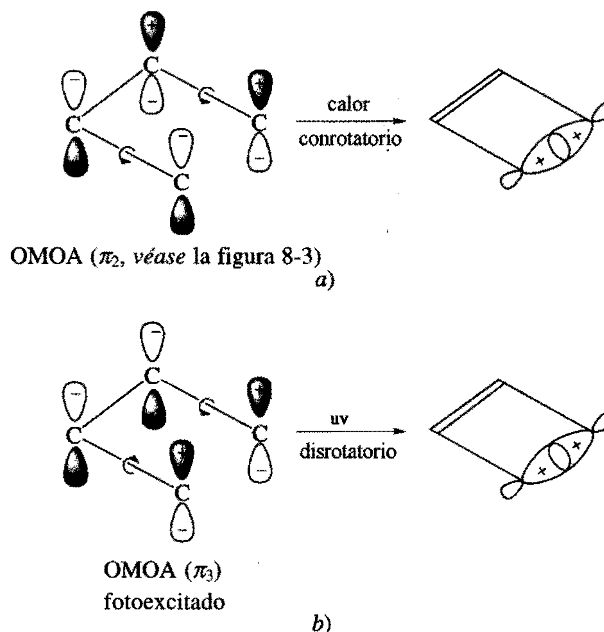
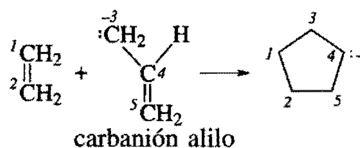


Fig. 9-16

Problema 9.27 Cuando se aplican las reglas de Woodward-Hoffmann a la reacción de Diels-Alder, *a*) ¿la conclusión sería la misma si el OMVB del dienófilo interactúa con el OMOA del dieno? *b*) ¿La reacción sería catalizada con luz? ◀

a) Sí; *véase* la figura 9-17 *a*). *b*) No; *véase* la figura 9-17 *b*).

Problema 9.28 Utilice las reglas de Woodward-Hoffmann para indicar si se esperaría que la siguiente reacción ocurriera térmica o fotoquímicamente.



◀

En la figura 9-18 se muestran los niveles de energía del orbital molecular del sistema π del carbanión alilo que presenta la distribución de los cuatro electrones π (dos de un doble enlace π y dos no compartidos). El 0 se utiliza cuando un punto nodal está en un átomo. La reacción permitida ocurre térmicamente como se muestra en la figura 9-19 *a*). La fotorreacción está prohibida [figura 9-19 *b*)].

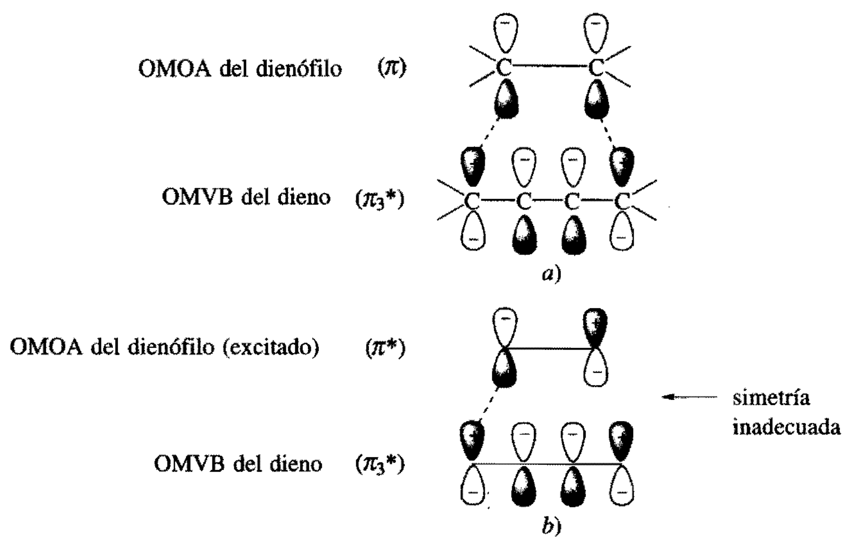


Fig. 9-17

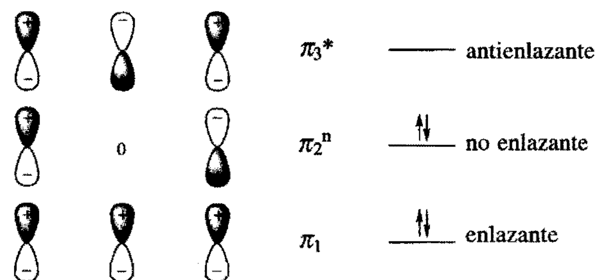
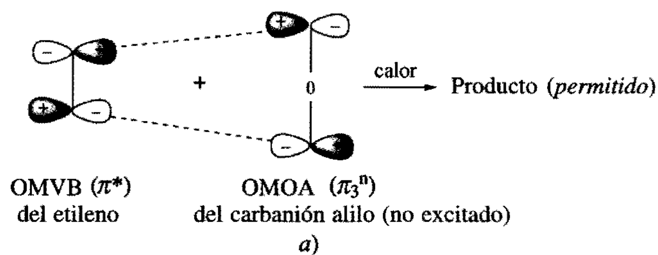


Fig. 9-18



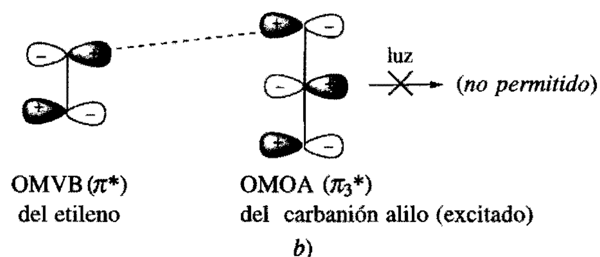
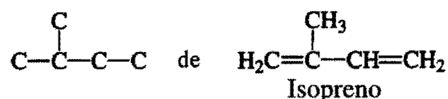


Fig. 9-19

9.7 TERPENOS Y LA REGLA DEL ISOPRENO

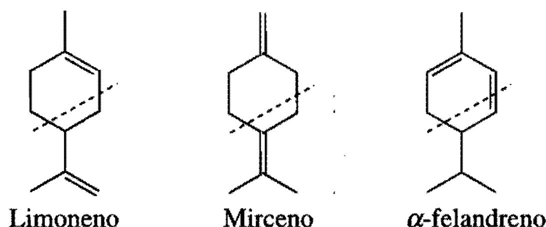
La estructura del carbono

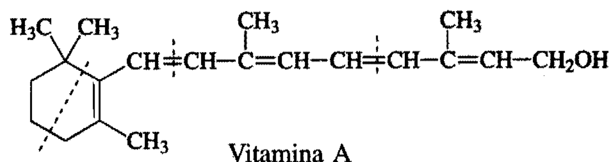


es la unidad estructural de muchos compuestos que ocurren naturalmente, entre los cuales están los **terpenos**, cuya fórmula genérica es $(C_5H_8)_n$.

Problema 9.29 Determine las unidades del isopreno en los terpenos limoneno, mirceno y α-felandreno, y en la vitamina A que se muestran a continuación. ◀

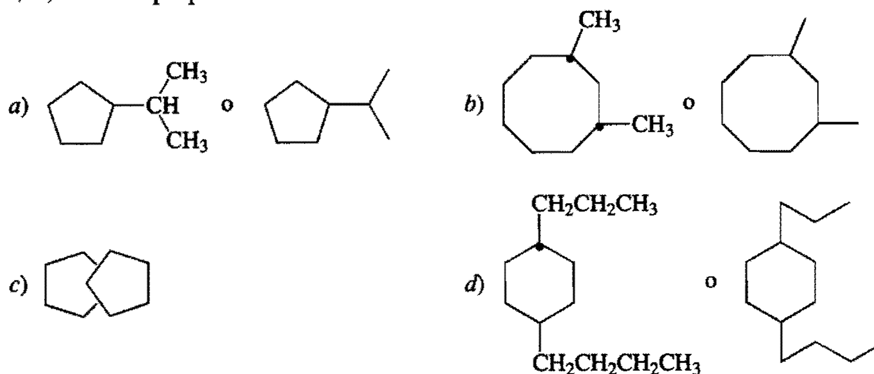
En las siguientes estructuras, las líneas punteadas separan las unidades del isopreno.



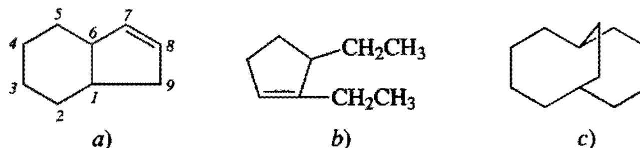


Problemas complementarios

Problema 9.30 Escriba las fórmulas para *a*) isopropilciclopentano, *b*) *cis*-1,3-dimetilciclooctano, *c*) biciclo-[4.4.1]undecano, *d*) *trans*-1-propil-4-butilciclohexano. ◀



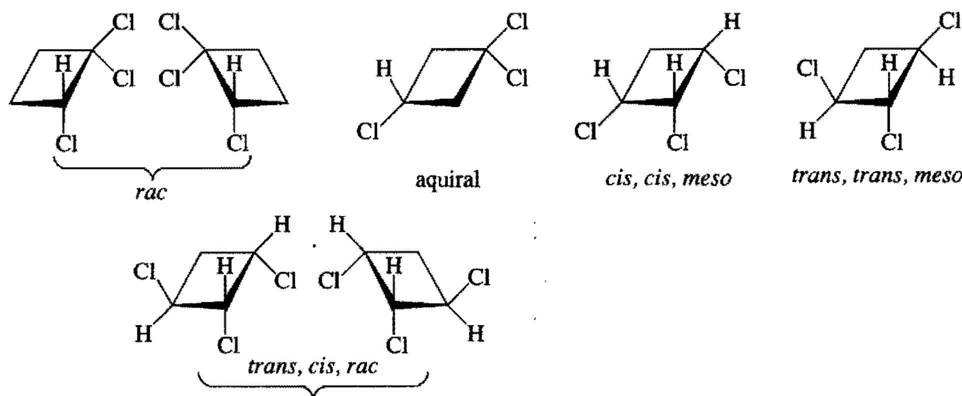
Problema 9.31 Nombre cada uno de los siguientes compuestos e indique, si lo hay, cuál es quiral.



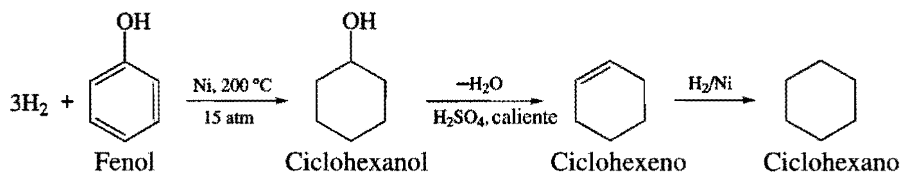
◀

a) Los anillos están numerados como se muestra en la figura, comenzando en el C cabeza de puente y avanzando alrededor del primer anillo más grande, de manera que el primer C con doble enlace recibe el número más bajo posible. El nombre es biciclo[4.3.0]non7-eno. La molécula es quiral; C^1 y C^6 son centros quirales.
b) 2,3-dietilciclopenteno. La molécula es quiral; C^3 es un centro quiral.
c) Biciclo[4.4.2]dodecano. La molécula es aquiral.

Problema 9.32 Trace las fórmulas estructurales y determine las denominaciones estereoquímicas (*meso, rac, cis, trans,* aquiral) de todos los isómeros del triclorociclobutano. ◀



Problema 9.33 Muestre los pasos en la síntesis del ciclohexano a partir del fenol, C_6H_5OH. ◀



Problema 9.34 Escriba las fórmulas estructurales para los compuestos orgánicos marcados con un signo?. Indique la estereoquímica en donde sea necesario y dé cuenta de los productos. ◀

a) CH_3—CH(—CH_2—)CH_2 (ciclopropano) + Br_2 (CCl_4) ⟶ ? + ?

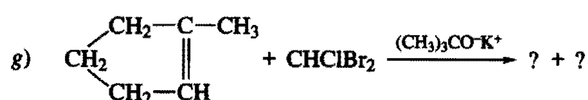
b) CH_2—CH_2 / CH_2—CH_2 (ciclobutano) + Br_2 $\xrightarrow{uv}$?

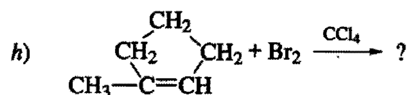
c) (CH_3)(H)C=C(H)(CH_3) + CH_2N_2 (fase líquida) $\xrightarrow{uv}$?

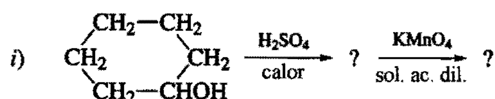
d) (CH_3)(H)C=C(CH_3)(H) + CH_2N_2 (en presencia de un gas inerte, como el argón) $\xrightarrow{uv}$? + ?

e) Igual que en *d)* pero con O_2 agregado ⟶ ?

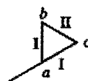
f) CH_2(—CH(CH_3)—CH=)(—CH_2—CH=) (ciclopenteno) + $CHCl_3$ $\xrightarrow{(CH_3)_3CO^-K^+}$? + ?

g) 

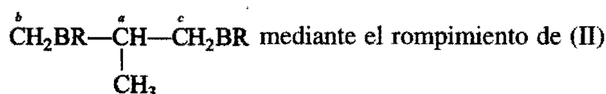
h) 

i) 

a) Se agregan dos Br a cada uno de los dos enlaces sencillos no equivalentes I y II de

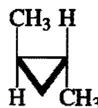


para formar dos productos (±)-$\overset{c}{C}H_2Br—\overset{b}{C}H_2—\overset{a}{C}HBr—CH_3$ mediante el rompimiento de (I) y



b) $CH_2—CHBr$ / $CH_2—CH_2$ mediante la sustitución del radical; a diferencia del anillo de tres miembros, el de cuatro miembros es estable.

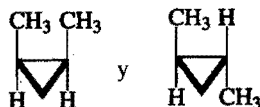
c) En la fase líquida se tiene el CH_2 singulete que adiciona la forma *cis*; el *trans*-2-buteno forma el *trans*-1,2-dimetilciclopropano:



d) Algunos CH_2 singuletes que se forman inicialmente, colisionan con las moléculas de gas inerte y cambian a la forma de triplete

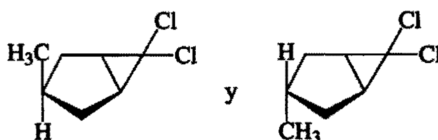


que no se adiciona estereoespecíficamente. El *cis*-2-buteno produce una mezcla de *cis*-1,2-dimetilciclopropano y *trans*-1,2-dimetilciclopropano:

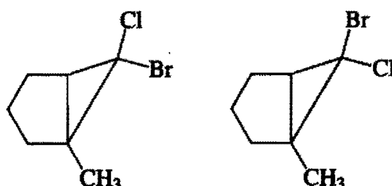


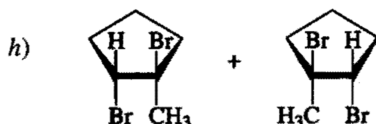
e) El O_2 es un dirradical que se combina con carbenos tripletes, dejando la especie singulete para reaccionar con el *cis*-2-buteno y producir el *cis*-1,2-dimetilciclopropano.

f) El diclorocarbeno se adiciona en forma *cis* al enlace C═C pero lo puede hacer en forma *cis* o *trans* al Me.

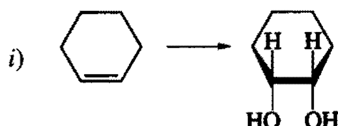


g) El $CHClBr_2$ pierde el Br^-, el mejor grupo saliente, y no el Cl^- para dar el ClBrC:, que tiende a agregarse de manera que el Cl o el Br pueden ser *cis* en el CH_3.



h) 

adición *trans*; 2 enantiómeros (*rac*)

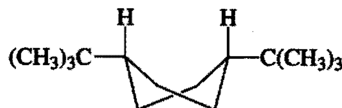
i) 

El ciclohexanol se deshidrata para convertirse en ciclohexeno, el cual forma un glicol *meso* mediante la adición *cis* de dos OH.

Problema 9.35 Explique por qué *a)* el carbeno se forma por la deshidrohalogenación del $CHCl_3$ pero no de los cloruros de metil, de etil, o de *n*-propilo; *b)* el *cis*-1,3-di-*ter*-butilciclohexano y el *trans*-1,4-di-*ter*-butilciclohexano existen en conformaciones de silla, pero no sus isómeros geométricos, *trans*-1,3- y *cis*-1,4-. ◄

a) El carbeno se forma a partir del $CHCl_3$ porque los tres Cl fuertemente electronegativos hacen que este compuesto sea lo bastante ácido como para que su protón sea removido por una base. El CH_3Cl sólo tiene un Cl y es considerablemente menos ácido. La formación del carbeno es una eliminación α del HCl a partir del mismo C; esto no ocurre con los cloruros de etilo o de propilo porque los protones se eliminan más rápidamente a partir de la eliminación β de los C, para formar alquenos.

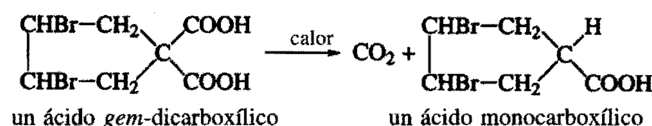
b) Los compuestos *cis*-1,3 y *trans*-1,4 existen en la forma de silla debido a la estabilidad de sus conformaciones (ee). *Trans*-1,3- y *cis*-1,4- son (ea). Un grupo *t*-butilo axial es muy inestable, de modo que la forma de bote torcido con una conformación cuasi(ee) (figura 9-20) es más estable que la de silla.



Forma de bote torcido
El giro reduce las interacciones eclipsada y "de bandera"

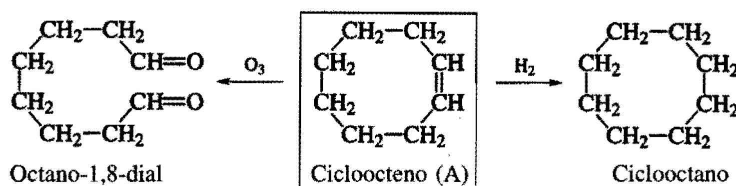
Fig. 9-20

Problema 9.36 Asigne las estructuras o configuraciones desde A hasta D. *a)* Dos isómeros, A y B, con la fórmula C_8H_{14} difieren en que uno agrega una mol y el otro dos moles de H_2. La ozonólisis de A solamente da origen a un producto, $O{=}CH(CH_2)_6CH{=}O$, mientras que la misma reacción con una mol de B produce 2 moles de $CH_2{=}O$ y una mol de $O{=}CH(CH_2)_6CH{=}O$. *b)* Dos estereoisómeros, C y D, del ácido 3,4-dibromociclopentano-1,1-dicarboxílico pasan por el proceso de descarboxilación, como sigue:

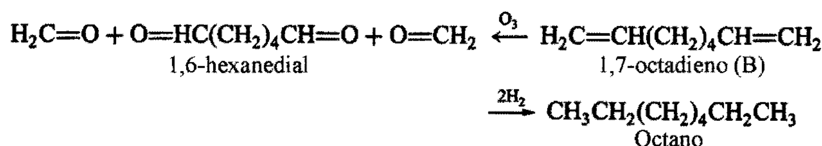


C produce un ácido monocarboxílico y D produce dos. ◀

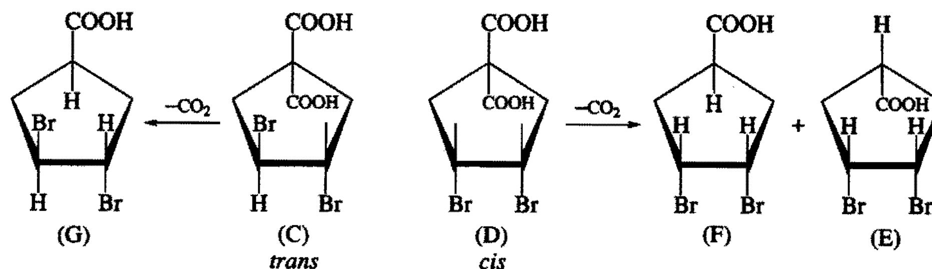
a) Ambos compuestos tienen dos grados de insaturación (*véase* el problema 6.34). B absorbe dos moles de H_2 y tiene dos enlaces múltiples. A absorbe una mol de H_2 y tiene un anillo y un doble enlace: es un cicloalqueno. Como tal, a través de la ozonólisis A puede formar solamente un producto único, un compuesto dicarbonilo.



Como una molécula de B da tres moléculas de carbonilo, tiene que ser un dieno y no un alquino.

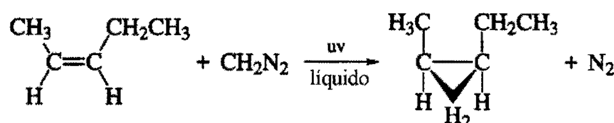


b) Los Br del ácido dicarboxílico pueden ser *cis* o *trans*. La descarboxilación del isómero *cis* genera dos productos isoméricos en donde ambos Br son *cis* (E) o *trans* (F), con respecto al COOH. El isómero *cis* es D. En el ácido monocarboxílico G, formado a partir de C (isómero *trans*), un Br es *cis* y el otro es *trans* con respecto al COOH, y solamente hay un isómero.

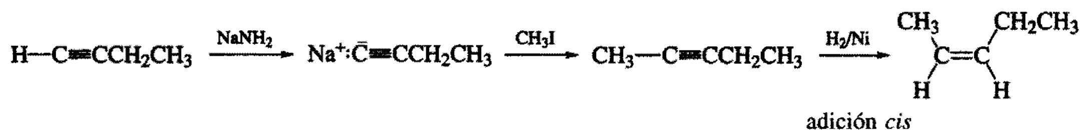


Problema 9.37 Establezca las reacciones y los reactivos necesarios para sintetizar las siguientes sustancias a partir de cualquier compuesto acíclico que tenga hasta cuatro C y con los reactivos inorgánicos que sean necesarios: *a*) *cis*-1-metil-2-etilciclopropano; *b*) *trans*-1,1-dicloro-2-etil-3-*n*-propilciclopropano; *c*) 4-cianociclohexeno; *d*) bromociclobutano. ◀

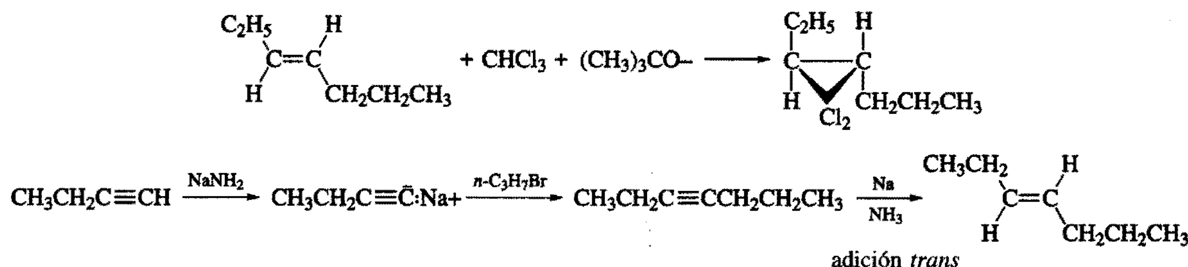
a) El ciclopropano *cis*-disustituido se prepara mediante adiciones estereoespecíficas de carbeno singulete al *cis*-2-penteno.



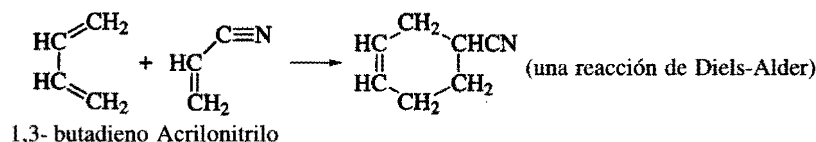
El alqueno, que tiene cinco C, se forma mejor a partir del 1-butino, un compuesto con cuatro C.



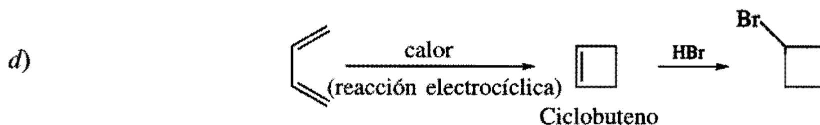
b) Agregue diclorocarbeno al *trans*-3-hepteno, el cual se forma a partir del 1-butino.



c) Los ciclohexenos se forman mejor a través de las reacciones de Diels-Alder. El grupo CN es muy fuerte para atraer electrones y cuando se une al enlace C=C forma un buen dienófilo.

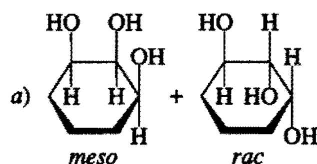


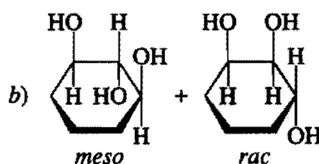
d)

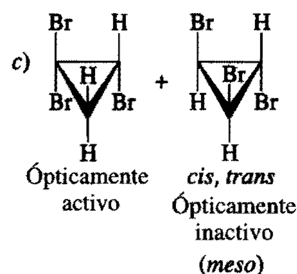


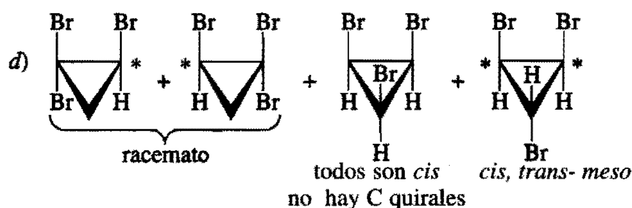
Problema 9.38 Escriba las estructuras planares para los derivados cíclicos formados en las siguientes reacciones y determine su denominación estereoquímica.

a) 3-ciclohexenol + $KMnO_4$ en solución acuosa diluida →
b) 3-ciclohexenol + HCO_3H y después H_2O →
c) (+)-*trans*-1,2-dibromociclopropano + $Br_2 \xrightarrow{luz}$
d) *meso-cis*-1,2-dibromociclopropano + $Br_2 \xrightarrow{luz}$
e) 1-metilciclohexeno + HBr (peróxido) → (una adición *anti*) ◀

a) 

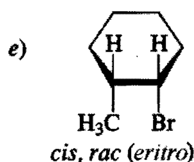
b) 

c) 

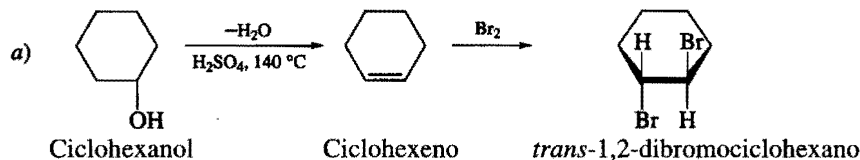
d) 

(Observe que en ausencia de catalizadores quirales un reactante ópticamente inactivo sólo da productos ópticamente inactivos.)

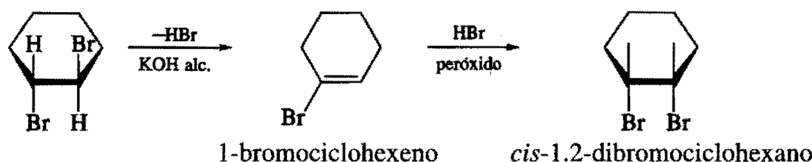
e)

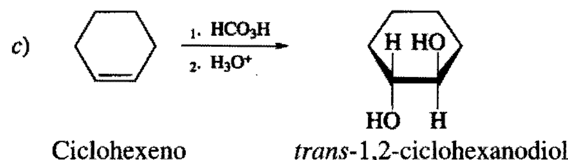


Problema 9.39 Utilice el ciclohexanol y cualquier reactivo inorgánico para sintetizar *a)* *trans*-1,2-dibromociclohexano, *b)* *cis*-1,2-dibromociclohexano, *c)* *trans*-1,2-ciclohexanodiol. ◀

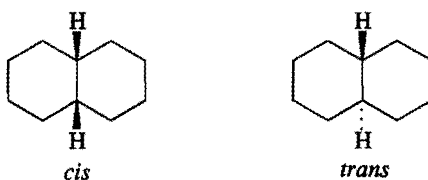


b) *Véase* el problema 9.38 *e)*





Problema 9.40 La decalina, $C_{10}H_{18}$, tiene isómeros *cis* y *trans* que difieren en las configuraciones alrededor de dos C compartidos como se muestra en la gráfica siguiente. Trace las fórmulas estructurales conformacionales. ◀



Para cada anillo, el otro anillo puede verse como sustituyentes 1,2-. Para el isómero *trans*, estructuralmente sólo es posible la conformación rígida (ee). Como se muestra en la figura 9-21, los enlaces diaxiales se alejan 180° entre sí y no pueden estar en puente únicamente con cuatro C para completar el segundo anillo. Las unión *cis* es (ea) y los enlaces pueden volver a las posiciones (a) y (e), para producir enantiómeros de conformación.

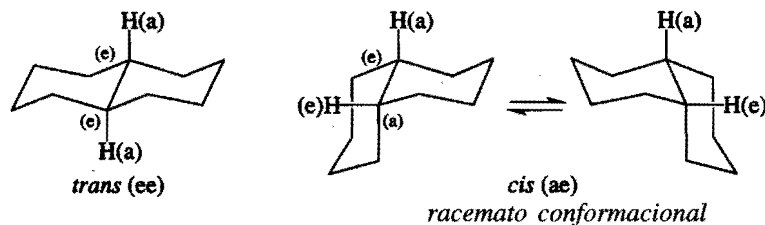


Fig. 9-21

Problema 9.41 Explique los siguientes hechos en términos de la estructura del ciclopropano. *a*) Los H del ciclopropano son más ácidos que los del propano. *b*) El Cl del clorociclopropano es menos reactivo hacia los desplazamientos S_N2 y S_N1 que el Cl en $CH_3CHClCH_3$. ◀

a) Los enlaces externos C—H del ciclopropano tienen más carácter *s* que los de un alcano (figura 9-1). Cuanto más carácter *s* haya en el enlace C—H, tanto más ácido es el H.

b) El enlace C—Cl del clorociclopropano también tiene más carácter *s*, el cual disminuye la reactividad del Cl. Recuerde que los cloruros de vinilo son inertes en las reacciones S_N2 y S_N1. El R^+ formado durante la reacción S_N1 tendría energía muy alta, dado que el C tendría que usar orbitales híbridos sp^2 que necesitan un ángulo de enlace de 120°. El ángulo de tensión del R^+ es mucho más severo (120-60°) que en el ciclopropano mismo (109-60°).

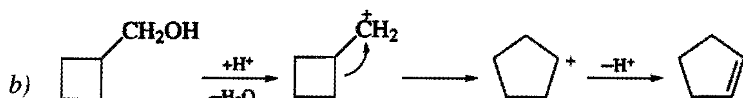
Problema 9.42 Utilice pruebas cualitativas y cuantitativas para distinguir entre *a*) ciclohexano, ciclohexeno y 1,3-ciclohexadieno; *b*) entre ciclopropano y propeno. ◀

a) El ciclohexano no descoloriza al Br_2 en CCl_4. La absorción de H_2, medido cuantitativamente, es de 2 moles por una mol del dieno pero de una mol para un mol del cicloalqueno.

b) El ciclopropano se asemeja a alquenos y alquinos, y difiere de otros cicloalcanos en que descoloriza lentamente al Br_2 adicionando H_2, y reaccionando con rapidez con H_2SO_4. Sin embargo, se parece a otros cicloalcanos y difiere de los compuestos con múltiples enlaces en que no descoloriza la solución acuosa de $KMnO_4$.

Problema 9.43 *a*) Establezca la estructura del producto principal, A, cuya fórmula es C_5H_8, que resulta de la deshidratación del ciclobutilmetanol. En reacción de hidrogenación, A produce ciclopentano. *b*) Establezca un mecanismo para esta reacción. ◀

a) El compuesto A es ciclopenteno, el cual produce ciclopentano mediante hidrogenación.

b) 

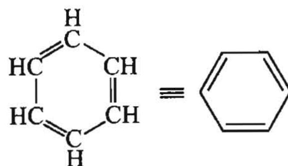
El lado de un anillo emigra, y convierte de esa manera un $R\overset{+}{C}H_2$ que tiene un anillo de cuatro miembros tensionado en un R_2CH^+ mucho más estable, con un anillo de cinco miembros libre de tensión.

CAPÍTULO 10

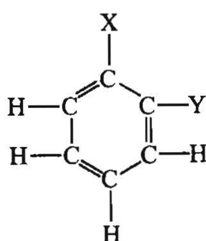
Benceno y compuestos aromáticos polinucleares

10.1 INTRODUCCIÓN

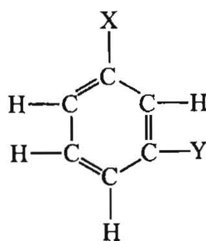
El **benceno,** C_6H_6, es el prototipo de los compuestos **aromáticos**, los cuales son compuestos insaturados que muestran un bajo grado de reactividad. La **estructura de Kekulé** (1865) para el benceno, tiene un solo producto monosustituido,



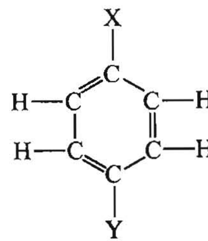
el (C_6H_5Y) ya que los seis H son equivalentes. Existen tres bencenos disustituidos: los isómeros de posición 1,2-, 1,3- y 1,4-, denominados *orto, meta* y *para*, respectivamente.



1,2- o *orto* (*o*-)



1,3- o *meta* (*m*-)



1,4- o *para* (*p*-)

Problema 10.1 El benceno es una molécula planar con ángulos de enlace de 120°. Todos los enlaces de C a C tienen la misma longitud: 0.139 nm. ¿Es el benceno igual al 1,3,5-ciclohexatrieno? ◀

No. La longitud de los enlaces en el 1,3,5-ciclohexatrieno alternaría entre 0.153 nm para el enlace simple y 0.132 nm para el enlace doble. Los enlaces C a C del benceno son intermedios entre los enlaces sencillos y dobles.

Problema 10.2 *a*) ¿Cómo demuestran los siguientes calores de hidrogenación (ΔH_h, kJ/mol), que el benceno no es el trieno 1,3,5-ciclohexatrieno ordinario? Ciclohexeno, –119.7; 1,4-ciclohexadieno, –239.3; 1,3-ciclohexadieno, –231.8; benceno, –208.4. *b*) Calcule la energía de deslocalización del benceno. *c*) ¿Cómo se compara la energía de deslocalización del benceno con la del 1,3,5-hexatrieno (ΔH_h=–336.8 kJ/mol)? Deduzca una conclusión acerca de la reactividad relativa de los dos compuestos. ◀

Al hacer los cálculos de la primera columna de la tabla 10-1, se supone que ante la falta de alguna interacción entre los orbitales, todos los enlaces dobles deberán contribuir con –119.7 kJ/mol al ΔH_h total del compuesto, dado que este valor es el ΔH_h de un enlace C═C aislado (en el ciclohexano). Cualquier diferencia entre un valor ΔH_h calculado y el valor observado es la energía de deslocalización. Como el ΔH_h para el 1,4-ciclohexadieno es 7.5 kJ/mol menos que el del 1,3-ciclohexatrieno, la conjugación estabiliza el isómero 1,3-. [Recuerde que cuanto menor es la energía (más negativa), tanto más estable es la estructura.]

Tabla 10-1

	ΔH_h calculado, kJ/mol	ΔH_h observado, kJ/mol	Energía de deslocalización
Ciclohexeno $+ H_2 \longrightarrow$ Ciclohexano		−119.7	
1,4-ciclohexadieno $+ 2H_2 \longrightarrow$ ciclohexano	2(−119.7) = −239.4	−239.3	0.0
1,3-ciclohexadieno $+ 2H_2 \longrightarrow$ ciclohexano	2(−119.7) = −239.4	−231.8	−7.6
Benceno $+ 3H_2 \longrightarrow$ ciclohexano	3(−119.7) = −359.1	−208.4	−150.7
cis-1,3,5-hexatrieno $+ 3H_2 \longrightarrow C_6H_{14}$	3(−119.7) = −359.1	−336.8	−22.3

a) El 1,3,5-ciclohexatrieno debe comportarse como un trieno típico y tener ΔH_h=–359.1 kJ/mol. El ΔH_h observado para el benceno es de –208.4 kJ/mol. El benceno *no es* el 1,3,5-ciclohexatrieno; de hecho, este último no existe.

b) *Véase* la tabla 10-1.

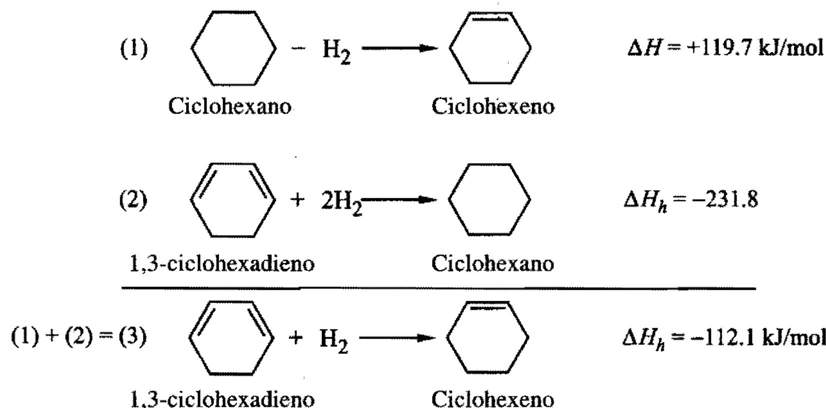
c) La energía de deslocalización del benceno (–150.7 kJ/mol) es mucho menor que la del 1,3,5-hexatrieno (–22.3 kJ/mol). Tres enlaces dobles conjugados producen una gran energía de deslocalización negativa solamente cuando están en un anillo. Como la entalpía del estado fundamental del benceno es mucho menor en valor

absoluto que la del trieno, el $\Delta H^{\ddagger}$ para la adición de H_2 al benceno es mucho mayor, y este reacciona mucho más lentamente. El benceno es menos reactivo que otros trienos de cadena abierta hacia todas las reacciones de adición electrofílica.

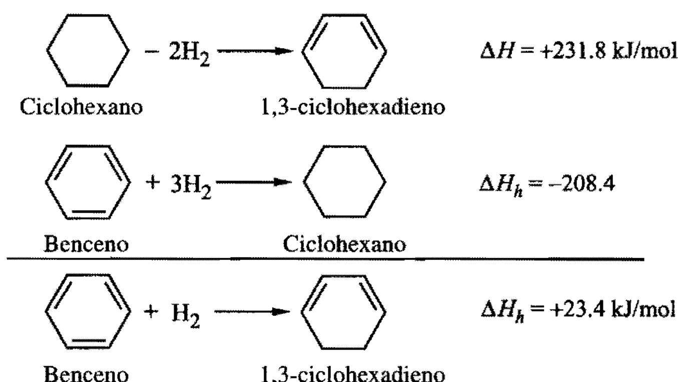
Problema 10.3 *a*) Utilice los ΔH_h para la hidrogenación completa del ciclohexeno, el 1,3-ciclohexadieno y el benceno, como aparecen en el Problema 10.2, para calcular el ΔH_h para la adición de una mol de H_2 a (i) 1,3-ciclohexadieno, (ii) benceno. *b*) ¿Qué puede concluir a partir de estos valores acerca de la velocidad de adición de una mol de H_2 a estos tres compuestos? (El ΔH de un paso de la reacción no necesariamente se relaciona con el $\Delta H^{\ddagger}$ del paso. Sin embargo, en los casos que se consideran en este problema, $\Delta H_{\text{reacción}}$ se relaciona de manera directa con el $\Delta H^{\ddagger}$.) *c*) ¿Se pueden aislar el ciclohexadieno y el ciclohexeno en la hidrogenación controlada del benceno? ◀

Las ecuaciones se escriben para las reacciones de manera que su suma algebraica dé el reactante, los productos y la entalpía deseados.

a) (i) Sume las reacciones 1) y 2):



Observe que la reacción 1) es una deshidrogenación (inversa a la hidrogenación) y que su ΔH es positivo. (ii) Sume las dos reacciones siguientes:



b) La reacción con el valor ΔH_h negativo más grande es la más exotérmica y, en este caso, también tiene la mayor velocidad. La facilidad de la adición de una mol de H_2 es

$$\text{ciclohexeno } (-119.7) > \text{1,3-ciclohexadieno } (-112.1) \gg \text{benceno } (+23.4)$$

c) No. Cuando una molécula de benceno se convierte en el dieno, este se reduce del todo a ciclohexano en dos moléculas de H_2, antes que reaccionen más moléculas del benceno. Si una mol de cada benceno y H_2 reaccionan, el producto es $\frac{1}{3}$ de mol de ciclohexano y $\frac{2}{3}$ de mol de benceno que no reacciona.

Problema 10.4 El calor de combustión observado (ΔH_c) del C_6H_6 es –3301.6 kJ/mol*. Teóricamente, los valores se calculan para C_6H_6 mediante la suma de las contribuciones de cada enlace que se obtienen experimentalmente a partir de otros compuestos: estos son (en kJ/mol) –492.4 para el enlace C═C; –206.3 para el enlace C—C y –225.9 para el C—H. Utilice estos datos para calcular el calor de combustión para el C_6H_6 y la diferencia entre este y el valor experimental. Compare la diferencia con aquellos que se encuentran a partir de los calores de la hidrogenación. ◀

La contribución se calcula para cada enlace y estos se totalizan para la molécula.

Seis enlaces C—H = 6(–225.9)	= –1355.4	kJ/mol
Tres enlaces C—H = 3(–206.3)	= –618.9	
Tres enlaces C═C = 3(–492.4)	= –1477.2	
TOTAL	= –3451.4	(ΔH_c calculado para C_6H_6)
Experimental	= –3301.6	
DIFERENCIA	= –149.9	kJ/mol

Esta diferencia es la energía de deslocalización del C_6H_6; esencialmente, a partir de ΔH_h (tabla 10.1) se obtiene el mismo valor.

Problema 10.5 ¿Cómo se explica la estructura del benceno por medio de *a*) la resonancia, *b*) el dibujo del orbital, *c*) la teoría del orbital molecular? ◀

a) El benceno es un híbrido de dos estructuras con igual energía (Kekulé) que se diferencian solamente en la localización de los enlaces dobles:



b) Todos los C tienen hibridación sp^2 y están unidos con un enlace σ a los otros dos C y a un H (figura 10.1). Estos enlaces σ constituyen la estructura de la molécula. Todos los C también tienen un electrón en un orbital *p* en ángulo recto al plano del anillo. Estos orbitales *p* se superponen por *igual* con cada uno de los orbitales *p* adyacentes para formar un sistema π paralelo que se encuentra por encima y por debajo del plano del anillo (figura 10.2). Los seis electrones *p* en el sistema π están asociados con los seis C. Por consiguiente, están más *deslocalizados* y esto explica la mayor estabilidad y gran energía de resonancia de los anillos aromáticos.

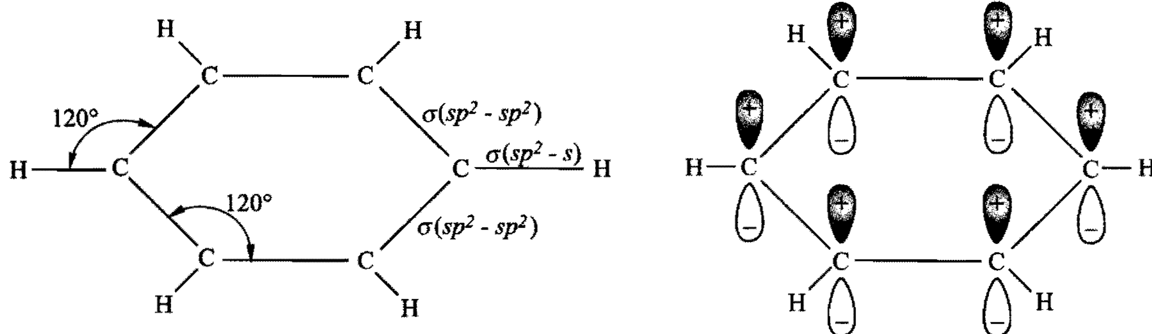


Fig. 10-1

c) Los seis orbitales atómicos *p* que se estudian en la parte *b*) interactúan para formar seis orbitales moleculares π, que se muestran en la figura 10.3, los cuales determinan los signos de los lóbulos superiores (figura 8-3 para el butadieno). Como el benceno es cíclico, las ondas estacionarias que representan las nubes de electrones son cíclicas y tienen planos nodales, mostrados como líneas, en lugar de puntos nodales. *Véase* el problema 9.28 para la significación de un signo 0. Los seis electrones *p* llenan los tres orbitales moleculares enlazantes, explicando de ese modo la estabilidad del C_6H_6.

* Algunos libros definen calor de combustión como ΔH_c y los valores se dan en números positivos.

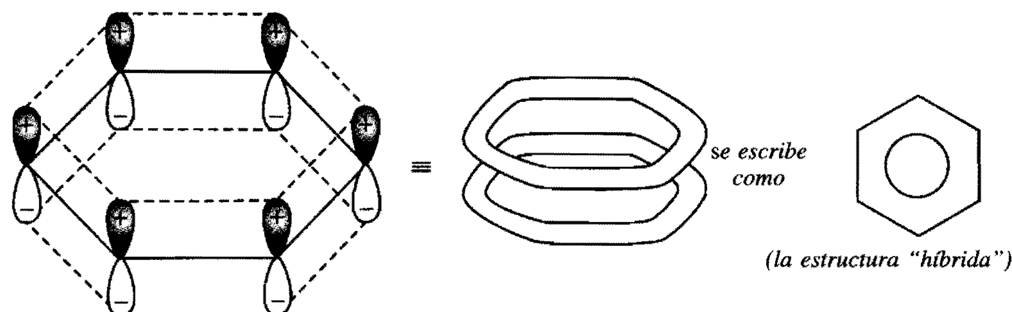


Fig. 10-2

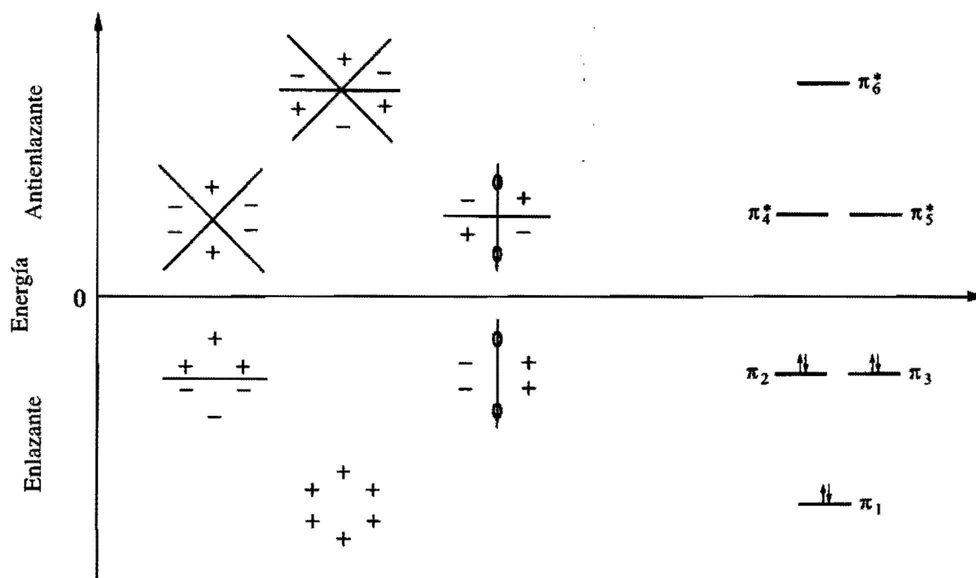


Fig. 10-3

Las propiedades inusuales del benceno, que se conocen en conjunto como **carácter aromático**, son:

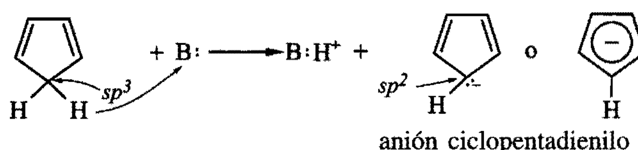
1. **Estabilidad térmica**
2. **Reacciones de sustitución y no de adición** con reactivos polares como el HNO_3, H_2SO_4 y Br_2. En estas reacciones se mantiene el anillo aromático insaturado.
3. **Resistencia a la oxidación** en solución acuosa de $KMnO_4$, HNO_3 y todos los oxidantes, excepto los más fuertes.
4. **Espectro único de resonancia magnética nuclear** (*Véase* la tabla 12-4).

10.2 AROMATICIDAD Y REGLA DE HÜCKEL

La **regla de Hückel** (1931) para **especies planares** establece que **si el número de electrones π es igual a $2 + 4n$, en donde n es igual a cero o a un número entero, la especie es aromática.** La regla se aplicó primero a los monocíclicos que contienen carbono, en donde cada C puede tener hibridación con sp^2 para suministrar un orbital p para el enlace π extendido; en la actualidad se ha extendido a compuestos heterocíclicos insaturados y compuestos de anillo unido. Observe que el benceno corresponde a $n = 1$.

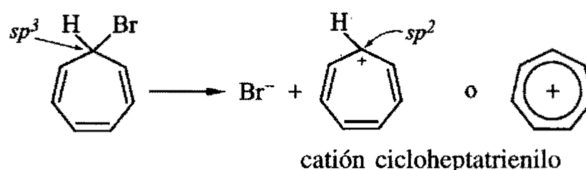
Problema 10.6 Explique la aromaticidad que se observa en: *a)* el anión 1,3-ciclopentadienilo pero no en el 1,3-ciclopentadieno; *b)* el catión 1,3,5-cicloheptatrienilo pero no en el 1,3,5-cicloheptatrieno; *c)* el catión ciclopropenilo; *d)* los heterociclos pirrol, furano y piridina. ◀

a) El 1,3-ciclopentadieno tiene un C con hibridación sp^3 que hace que la superposición cíclica del orbital *p* sea imposible. El retiro del H^+ de este C libera un carbanión cuyo C ahora tiene hibridación sp^2 y tiene un orbital *p* capaz de superponerse para dar un sistema cíclico π. Los cuatro electrones π de los dos enlaces dobles, más los dos electrones no compartidos dan un total de seis electrones π; el anión es aromático ($n = 1$).



anión ciclopentadienilo

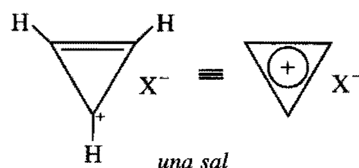
b) Aunque el trieno tiene seis electrones *p* en los tres enlaces C=C, el C solitario con hibridación sp^3 evita la superposición cíclica de los orbitales *p*.



catión cicloheptatrienilo

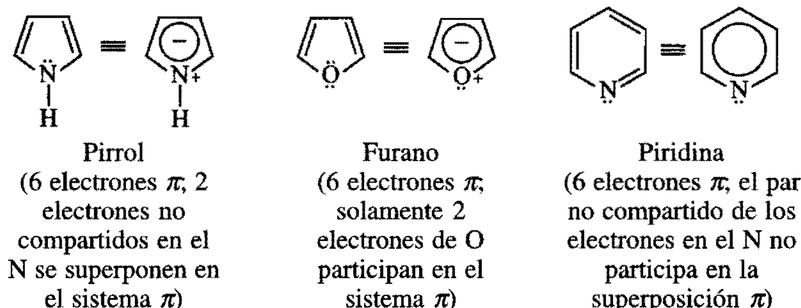
La generación de un carbocatión mediante ionización permite la superposición cíclica de los orbitales *p* en todos los C. Con seis electrones π, el catión es aromático ($n = 1$).

c) El catión ciclopropenilo tiene dos electrones π y $n = 0$.



Los iones en los literales *a)*, *b)* y *c)* son reactivos pero mucho más estables que los iones correspondientes de cadena abierta.

d) La regla de Hückel se extiende a compuestos heterocíclicos, como sigue:



Pirrol (6 electrones π, 2 electrones no compartidos en el N se superponen en el sistema π)

Furano (6 electrones π; solamente 2 electrones de O participan en el sistema π)

Piridina (6 electrones π; el par no compartido de los electrones en el N no participa en la superposición π)

Observe que los dipolos se generan en el pirrol y el furano debido a la deslocalización de los electrones a partir de los heteroátomos.

10.3 ANTIAROMATICIDAD

Las especies planares cíclicas conjugadas que son menos estables con respecto a especies acíclicas insaturadas, se conocen como **antiaromáticas**. Tienen $4n$ electrones π. El 1,3-ciclobutadieno ($n = 1$), para el cual se pueden escribir dos estructuras contribuyentes que son equivalentes, es una molécula antiaromática extremadamente inestable. Esto demuestra que la capacidad para escribir estructuras contribuyentes que son equivalentes, no es suficiente para predecir la estabilidad.



Problema 10.7 A diferencia del benceno, el ciclooctatetraeno (C_8H_8), no es aromático y decolora la solución acuosa diluida de $KMnO_4$ y el Br_2 en CCl_4. Su calor de combustión determinado experimentalmente es –4581 kJ/mol. *a*) Utilice la regla de Hückel para explicar las diferencias en las propiedades químicas del C_8H_8 de las del benceno. *b*) Utilice los datos termodinámicos del problema 10.4 para calcular la energía de resonancia. *c*) ¿Por qué este compuesto no es antiaromático? *d*) El estireno, $C_6H_5CH{=}CH_2$, con calor de combustión de –4393 kJ/mol, es un isómero de ciclooctatetraeno. ¿El estireno es aromático? ◀

a) El C_8H_8 tiene ocho y no seis electrones *p*. Como no es aromático experimenta las reacciones de adición.

b) El calor de combustión calculado es

8 enlaces C—H	=	8(–225.9)	=	–1807 kJ/mol
4 enlaces C—C	=	4(–206.3)	=	–825
4 enlaces C═C	=	4(–492.4)	=	–1970
		TOTAL	=	–4602 kJ/mol

La diferencia –4602 – (–4581) = –21 kJ/mol muestra poca (negativa) energía de resonancia y ninguna aromaticidad.

c) Aunque la molécula tiene ($n = 2$) electrones π *no es* antiaromática porque no es planar. Principalmente existe en una conformación "de tina" (figura 10-4).

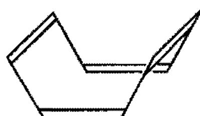


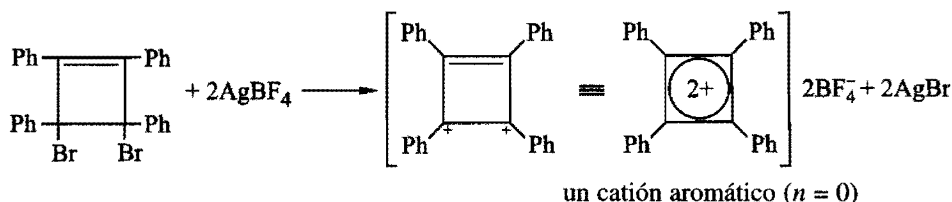
Fig. 10-4

d) El estireno es aromático; su energía de deslocalización es –4602 – (–4393) = –209 kJ/mol. Esto es atribuible a la presencia del anillo de benceno. El estireno tiene una energía más negativa que el benceno [–150 kJ/mol] porque su anillo está conjugado al enlace doble C═C, extendiendo de ese modo la deslocalización de la nube de electrones.

Problema 10.8 Deduzca la estructura y explique la estabilidad de las siguientes sustancias que son insolubles en solventes no polares pero solubles en solventes polares. *a*) Un compuesto rojo formado por la reacción de 2 moles de $AgBF_4$ con una mol de 1,2,3,4-tetrafenil-3,4-dibromociclobut-1-eno-. *b*) Un compuesto estable de la reacción de 2 moles de K con una mol de 1,3,5,7-ciclooctatetraeno sin liberación de H_2. ◀

Las propiedades de solubilidad sugieren que estos compuestos son sales. La estabilidad de los iones orgánicos formados indica que se ajustan a la regla de Hückel y son aromáticos.

a) Dos Ag^+ remueven dos Br^- para formar dos AgBr y un dicatión tetrafenilciclobutenilo.



un catión aromático ($n = 0$)

b) Dado que el K· es un reductor fuerte y no se forma ningún H_2, dos átomos de K aportan dos electrones para formar un dianión ciclooctatetraenilo (figura 10-5). Este monociclo planar conjugado insaturado tiene 10 electrones, cumple con la regla de Hückel ($n = 2$) y es aromático.

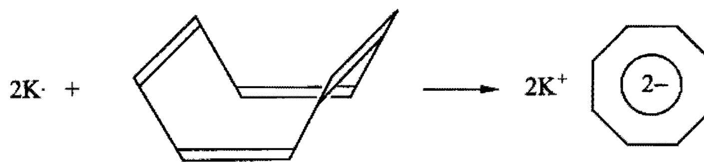
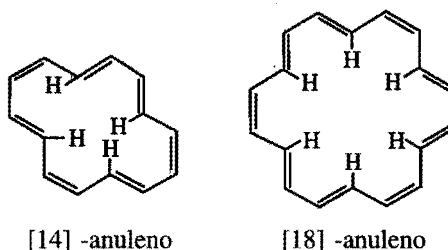


Fig. 10-5

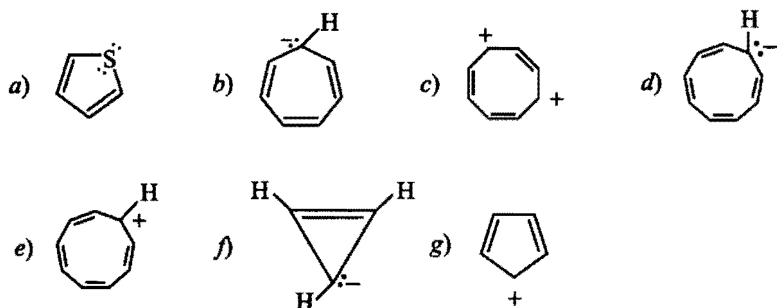
Problema 10.9 Sondheimer sintetizó una serie de interesantes ciclopolialquenos conjugados que denominó los [*n*]-**anulenos**, en donde *n* es el número de C en el anillo.



Explique, según esta observación, que *a)* el [18]-anuleno es algo aromático, mientras que [16]- y [20]-anulenos no lo son; *b)* el [18]-anuleno es más estable que el [14]-anuleno. ◀

a) El [18]-anuleno se considera en cierto modo aromático porque tiene $4n + 2$ ($n = 4$) electrones π; de otro lado, los anulenos [16]- y [20]- tienen $4n$ electrones π, de modo que no son aromáticos ni planares.
b) El [14]-anuleno está en cierto modo tensionado porque los H en el centro del anillo están agrupados. Esta tensión estérica evita la conformación planar, lo cual disminuye la aromaticidad.

Problema 10.10 Utilice la regla de Hückel para indicar si las siguientes especies planares son aromáticas o antiaromáticas:



◀

a) Aromática. Hay dos electrones π procedentes de cada enlace C═C y dos de un par de electrones en S, para formar un sexteto aromático. *b)* Antiaromático. Hay $4n$ electrones π y ($n = 2$). *c)* Aromático. Hay seis electrones π. *d)* Aromático. Hay 10 electrones π y este anión se ajusta a la regla de ($4n + 2$), donde ($n = 2$). *e)* Antiaromático. El catión tiene $4n$ electrones π y ($n = 2$). *f)* y *g)* son antiaromáticos porque tienen $4n$ electrones π y ($n = 1$).

Problema 10.11 Las energías relativas de los orbitales moleculares de polienos cíclicos conjugados se pueden determinar mediante una sencilla **regla del polígono**, en lugar de utilizar planos nodales como en el problema 10.5 *c*). Inscriba un polígono regular en un círculo, en donde un vértice toque la parte inferior del círculo y el número total de vértices sea igual al número de orbitales moleculares. Luego, la altura de un vértice es proporcional a la energía del orbital molecular asociado. Los vértices por debajo del diámetro horizontal son π enlazantes, los que se hallan por encima son π^* antienlazantes y los que se encuentran en el diámetro son π^n no enlazantes. Aplique el método a sistemas con 3-, 4-, 5-, 6-, 7- y 8- carbonos e indique el carácter de los orbitales moleculares. ◀

Véase la figura 10-6.

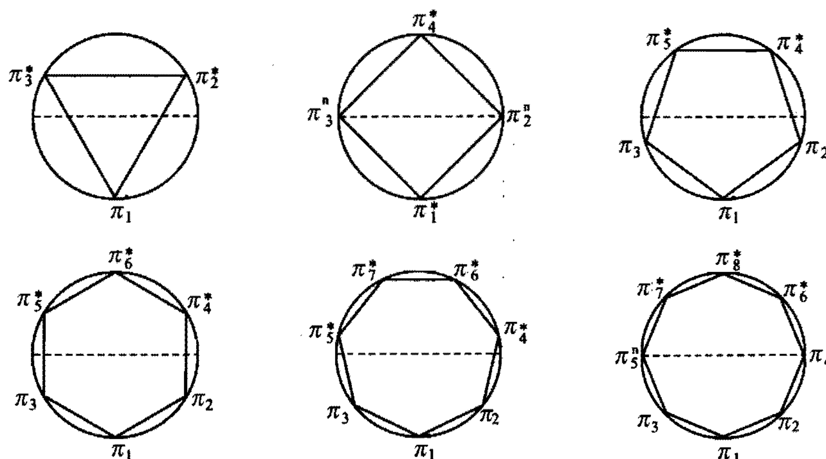
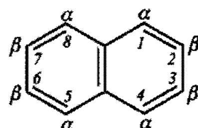


Fig. 10-6

10.4 COMPUESTOS AROMÁTICOS POLINUCLEARES

La mayoría de estos compuestos tienen anillos de benceno unidos. El prototipo es el naftaleno, $C_{10}H_8$.



Naftaleno

Aunque la regla de Hückel de $4n + 2$ está rigurosamente calculada para sistemas monocíclicos, también se aplica en una forma aproximada a los compuestos con anillo unido. Como dos anillos unidos tienen que compartir un par de electrones π, la aromaticidad y la energía de deslocalización por anillo son menores que las del benceno mismo. La disminución de aromaticidad de aromáticos polinucleares también se revela por las diferentes longitudes de enlace de los enlaces C—C.

Problema 10.12 Exprese una conclusión acerca de la estabilidad y aromaticidad del naftaleno a partir del hecho de que el calor de combustión determinado experimentalmente es 255 kJ/mol más pequeño en valor absoluto que el calculado a partir de la fórmula estructural. ◀

La diferencia, –255 kJ/mol, es la energía de resonancia del naftaleno, el cual es menos aromático que el benceno debido a que la energía de resonancia por anillo de $\frac{1}{2}$ (–255) = –127.5kJ/mol es menor en valor absoluto que la del benceno (–150 kJ/mol).

Problema 10.13 Dibuje un orbital (como en la figura 10-2) para el naftaleno, una molécula planar con ángulos de enlace de 120°. ◀

Véase la figura 10-7. Los C utilizan orbitales atómicos sp^2 híbridos para formar enlaces σ entre sí y con los H. Los orbitales *p* restantes en ángulo recto con el plano de los C se superponen lateralmente para formar una nube de electrones π.

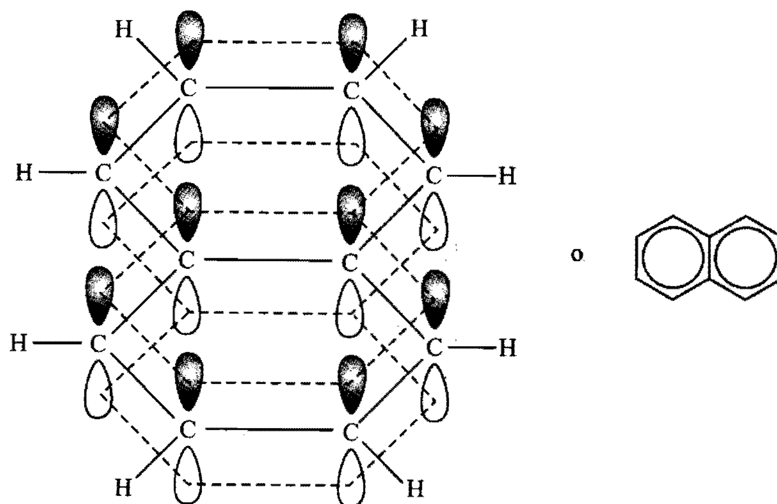
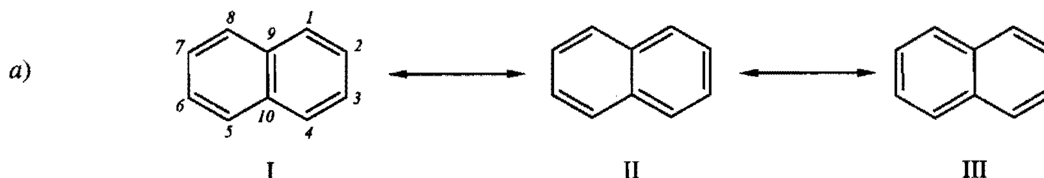


Fig. 10-7

Problema 10.14 *a*) Trace tres estructuras de resonancia para el naftaleno. *b*) ¿Cuál estructura contribuye más para que la estructura del híbrido tenga la energía más baja? *c*) Existen cuatro clases de enlaces C a C en el naftaleno: C^1-C^2, C^2-C^3, C^1-C^9, y C^9-C^{10}. Seleccione el enlace más corto y explique su elección. ◀

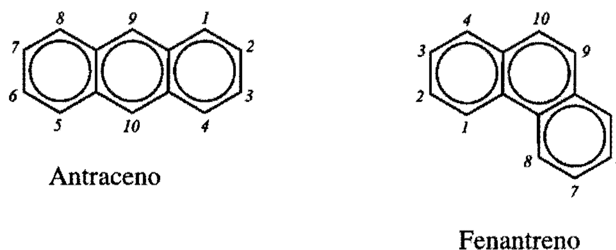
a)



b) La estructura I tiene la energía más baja porque solamente tiene dos anillos de benceno intactos.

c) El enlace, en todas sus posiciones, que con mayor frecuencia tienen carácter de doble enlace en las tres estructuras de resonancia es el más corto. Esto es válido para C^1-C^2 (también para C^3-C^4, C^5-C^6 y C^7-C^8).

El antraceno y el fenantreno son isómeros ($C_{14}H_{10}$) que tienen tres anillos de benceno unidos:



A medida que el número de anillos fundidos aumenta, la energía de deslocalización por anillo continúa disminuyendo en su valor absoluto, y los compuestos se vuelven más reactivos, especialmente hacia la adición. Las energías de deslocalización por anillo para el antraceno y el fenantreno son −117.2 y −126.8 kJ/mol, respectivamente.

10.5 NOMENCLATURA

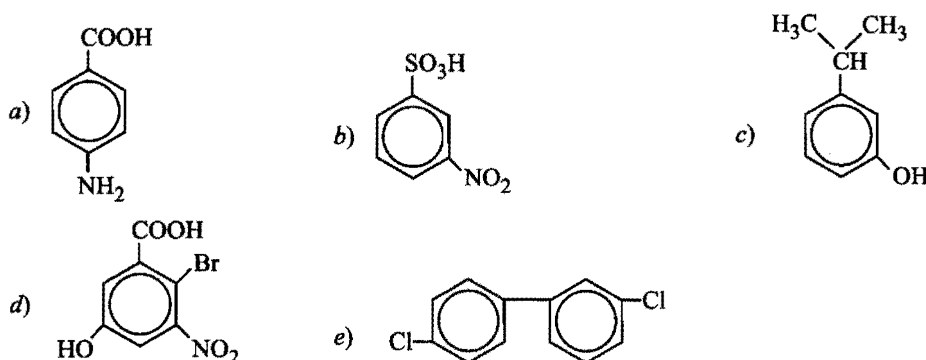
Algunos nombres comunes para los derivados del benceno son **tolueno** ($C_6H_5CH_3$), **xileno** ($C_6H_4(CH_3)_2$), **fenol** (C_6H_5OH), **anilina** ($C_6H_5NH_2$), **benzaldehído** (C_6H_5CHO), **ácido benzoico** (C_6H_5COOH), **ácido bencen-sulfónico** ($C_6H_5SO_3H$), **estireno** ($C_6H_5CH{=}CH_2$), **mesitileno** (1,3,5-$(CH_3)_3C_6H_3$) y **anisol** ($C_6H_5OCH_3$).

Los **nombres de los derivados del benceno** combinan el nombre del sustituyente como un prefijo para la palabra *benceno*. Ejemplos son **nitrobenceno** ($C_6H_5NO_2$), **etilbenceno** ($C_6H_5CH_2CH_2$) y **fluorobenceno** (C_6H_5F).

Algunos grupos **arilo** (Ar—) son: C_6H_5— (**fenilo**), C_6H_5—C_6H_4— (**bifenilo**), *p*- $CH_3C_6H_4$— (***p*-tolilo**) y $(CH_3)_2C_6H_3$— (**xililo**). Algunos grupos **arilalquilo** son: $C_6H_5CH_2$— (**bencilo**), C_6H_5CH— (**benzal**), $C_6H_5C{\equiv}$ (**benzo**), $(C_6H_5)_2CH$— (**bencidrilo**), $(C_6H_5)_3C$— (**tritilo**).

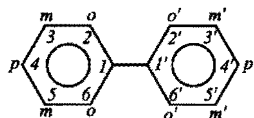
El orden de prioridades decrecientes de los sustituyentes comunes es COOH, SO_3H, CHO, CN, C=O, OH, NH_2, R, NO_2, X. Para los bencenos disustituidos con un grupo que le da al anillo un nombre común, se utilizan las letras *o*-, *p*- o *m*- para identificar la posición del segundo grupo. De otro modo, las posiciones de los grupos se establecen mediante la combinación de números más baja.

Problema 10.15 Nombre los compuestos:

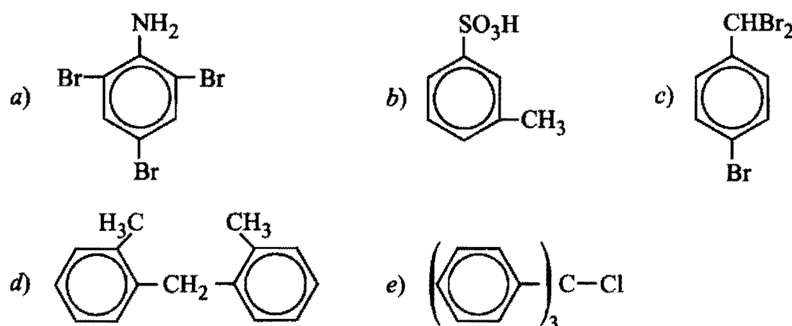


◀

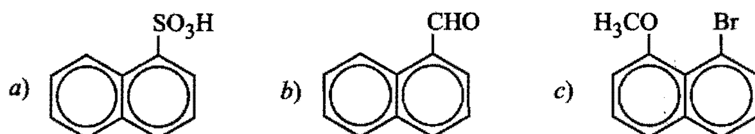
a) Ácido *p*-aminobenzoico; *b)* ácido *m*-nitrobencensulfónico; *c)* *m*-isopropilfenol; *d)* ácido 2-bromo-3-nitro-5-hidroxibenzoico (se nombra como un ácido benzoico y no como un fenol debido a que el grupo COOH tiene prioridad sobre el OH). *e)* 3,4′-diclorobifenilo; el sistema de notación del bifenilo es:



Problema 10.16 Trace las fórmulas estructurales para *a)* 2,4,6-tribromoanilina; *b)* ácido *m*-toluensulfónico; *c)* *p*-bromobenzalbromuro; *d)* di-*o*-tolilmetano; *e)* cloruro de tritilo. ◀



Problema 10.17 Dé el nombre de los siguientes compuestos:



a) Ácido 1-naftalensulfónico o ácido α-naftalensulfónico; *b*) 1-naftaldehído o α-naftaldehído; *c*) 8-bromo-1-metoxinaftaleno.

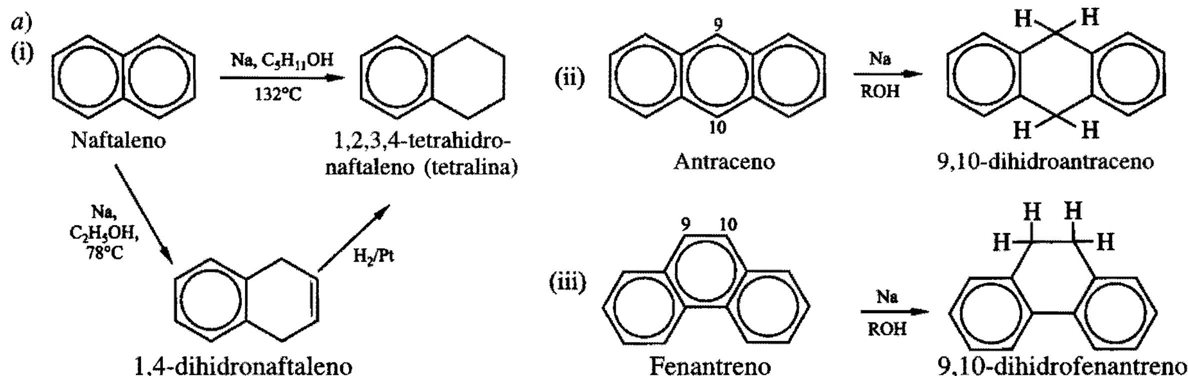
10.6 REACCIONES QUÍMICAS

La inusual estabilidad del anillo de benceno domina las reacciones químicas del benceno y el naftaleno. Ambos compuestos resisten las reacciones de adición que llevan a la destrucción del anillo aromático mientras que, por el contrario, sufren las reacciones de sustitución, estudiadas en detalle en el capítulo 11, en donde un átomo o grupo de átomos reemplaza un H del anillo, preservando de este modo el anillo aromático estable. Los átomos o grupos de átomos diferentes de H también se pueden reemplazar.

REDUCCIÓN

El benceno es resistente a la hidrogenación catalítica (se necesitan altas temperaturas y altas presiones de H_2) y a la reducción con Na en alcohol. Con el Na en reflujo etanólico, el naftaleno gana dos H dando origen al compuesto 1,4-dihidronafataleno no conjugado. En alcoholes con un punto de ebullición más alto se ganan otros dos H, en C^1 y C^4, para dar el derivado tetrahidro (tetralina). El antraceno y el fenantreno toman H en el C^9 y en el C^{10}, y no adquieren más.

Problema 10.18 *a*) Escriba las ecuaciones para las reducciones de (i) naftaleno, (ii) antraceno y (iii) fenantreno; *b*) explique por qué el naftaleno se reduce con más facilidad que el benceno; *c*) explique por qué el antraceno y el fenantreno reaccionan en el doble enlace de C^9 y C^{10}, y no avanzan más.

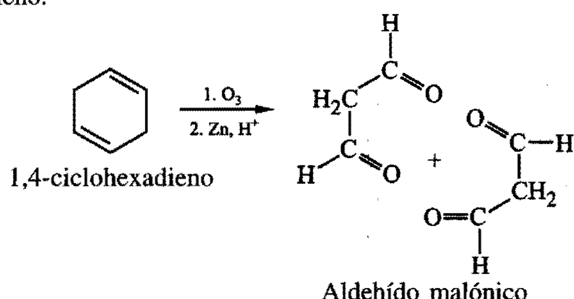


b) Todos los anillos del naftaleno son menos aromáticos que el anillo del benceno y, por consiguiente, son más reactivos.

c) Estas reacciones dejan dos anillos de benceno que tienen energía de resonancia combinada de 2(−150) = −300 kJ/mol. Si el ataque ocurriera en un anillo del extremo, se mantendría un derivado del naftaleno con una energía de resonancia de −255 kJ/mol. Dos fenilos son menos energéticos (más estables) que un naftilo.

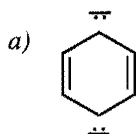
Problema 10.19 En la **reducción de Birch**, el benceno se reduce con un metal activo (Na o Li) en alcohol y en NH_3 líquido (−33° C) a un ciclohexadieno que da solamente $OCHCH_2CHO$ en reacción de ozonólisis. ¿Cuál es el producto de la reducción? ◀

Como el dieno da únicamente un producto simple por ozonólisis, tiene que ser simétrico. El producto de la reducción es 1,4-ciclohexadieno.



Problema 10.20 Típica de mecanismos para reducciones con metales activos en solventes próticos es la transferencia de dos electrones de los átomos del metal al sustrato, para obtener el dicarbanión más estable, el cual acepta, entonces, dos H^+ de las moléculas del solvente prótico para dar el producto. *a)* Trace la fórmula estructural para el dicarbanión formado a partir del C_6H_6 y *b)* explique por qué se forma preferencialmente. ◀

a)



b) La repulsión entre las cargas negativas da como resultado su máxima separación (orientación *para*). La formación del producto es controlada por la estabilidad del dicarbanión intermedio y no por la estabilidad del producto. En este caso, el producto más estable sería el 1,3-ciclohexadieno conjugado.

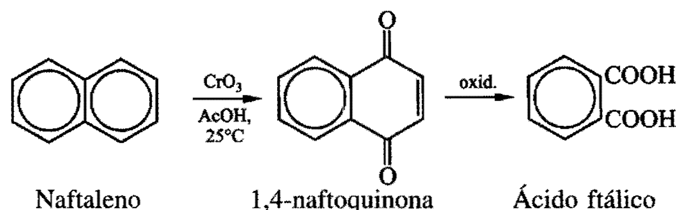
OXIDACIÓN

El benceno es muy estable ante la oxidación, excepto bajo condiciones muy vigorosas. De hecho, cuando un alquilbenceno se oxida, el grupo alquilo se oxida a un grupo COOH, mientras que el anillo de benceno se mantiene intacto. Para que esta reacción proceda, tiene que contar por lo menos con un átomo de H en el C unido al anillo.

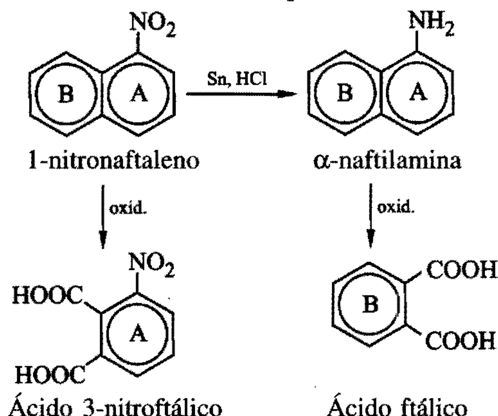


$$C_6H_5CHRR \rightarrow C_6H_5COOH \text{ (rendimientos deficientes)}$$

Sin embargo, en el naftaleno, un anillo de benceno experimenta la oxidación bajo condiciones moderadas; por ejemplo, el $Cr_2O_7^{2-}$ en H^+. Bajo condiciones más rigurosas, se forma un ácido bencendicarboxílico.



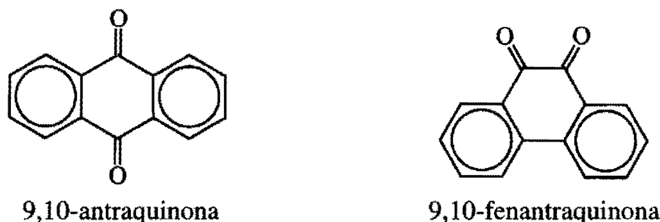
Problema 10.21 La oxidación de 1-nitronaftaleno produce ácido 3-nitroftálico. Sin embargo, si el 1-nitronaftaleno se reduce a α-naftilamina, y si esta amina se oxida, el producto es el ácido ftálico.



¿Cómo establecen estas reacciones la estructura básica del naftaleno? ◀

El grupo —NO_2 que atrae los electrones estabiliza el anillo A del 1-nitronaftaleno a la oxidación, y el anillo B se oxida para formar el ácido 3-nitroftálico. Mediante la superposición de orbitales, el –N̈H2 libera densidad electrónica, haciendo que el anillo A sea más susceptible ante la oxidación y la α-naftilamina sea oxidada convirtiéndose en ácido ftálico. El NO_2 identifica un anillo y establece la presencia de dos anillos de benceno fusionados en el naftaleno.

Problema 10.22 Al igual que el naftaleno, el antraceno y el fenantreno se oxidan rápidamente para formar una quinona. Sugiera los productos y explique su elección. ◀



La oxidación en C^9 y C^{10} permite que dos anillos de benceno permanezcan estables e intactos [*Véase* el problema 10.18 *c*)].

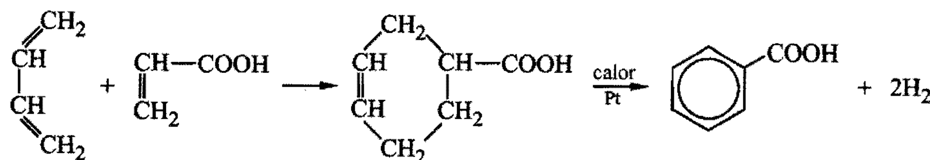
HALOGENACIÓN

Bajo condiciones polares típicas, el benceno y el naftaleno presentan procesos de sustitución de halógenos y no de adición. Sin embargo, en presencia de luz ultravioleta, el benceno agrega Cl_2 para dar 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano, un insecticida.

10.7 SÍNTESIS

Benceno, naftaleno, tolueno y xilenos son compuestos que ocurren naturalmente y se obtienen a partir del alquitrán de hulla. En los métodos industriales sintéticos, llamados **refinación catalítica**, se utilizan alcanos y cicloalcanos aislados del petróleo. Por tanto, el ciclohexano pasa por el proceso de deshidrogenación (**aromatización**), el *n*-hexano (**ciclización**) y el metilciclopentano (**isomerización**) para convertirlos en benceno. La aromatización es inversa a la hidrogenación catalítica y en el laboratorio se pueden utilizar los mismos catalizadores: Pt, Pd y Ni. La estabilidad del anillo aromático favorece la deshidrogenación.

Problema 10.23 Utilice la reacción de Diels-Alder para sintetizar el ácido benzoico, C_6H_5COOH. ◀



S y Se se pueden utilizar en lugar de Pt, y H_2S y H_2Se son, entonces, los productos respectivos.

Problemas complementarios

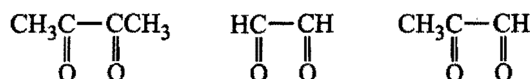
Problema 10.24 *a*) Trace dos estructuras de Kekulé para el 1,2-dimetilbenceno (*o*-xileno). *b*) ¿Por qué estas estructuras no son isómeros? ¿Qué son? *c*) Indique los productos carbonilo formados por ozonólisis. ◀

a)



b) Estas estructuras solamente difieren en la posición de los electrones π y, por consiguiente, son estructuras contribuyentes (resonancia) y no isómeros.

c) Aunque no existe ninguna de las estructuras contribuyentes, los productos aislados por ozonólisis que surgen del híbrido de resonancia son los esperados de cualquiera de ellas:



Problema 10.25 ¿Cuáles son las condiciones necesarias para *a*) aromaticidad y *b*) antiaromaticidad? ◀

a) 1) Una molécula cíclica planar o ion. 2) Todos los átomos en el anillo tienen que poseer un orbital atómico *p*. 3) Estos orbitales atómicos *p* tienen que ser paralelos, de modo que puedan superponerse lado a lado. 4) El sistema π que se superpone tiene que contar con una cantidad de $(4n + 2)$ electrones π (regla de Hückel).

b) En *a*) la forma $(4n + 2)$ cambia a $4n$.

Problema 10.26 Diseñe una tabla que muestre la estructura, el número de electrones π, los niveles de energía de los orbitales moleculares π, la distribución electrónica y la aromaticidad de *a*) el catión ciclopropenilo, *b*) el anión ciclopropenilo, *c*) el ciclobutadieno, *d*) el dicatión ciclobutadienilo, *e*) el anión ciclopentadienilo, *f*) el cation ciclopentadienilo, *g*) el benceno, *h*) el anión cicloheptatrienilo, *i*) el ciclooctatetraeno, *j*) el dianión ciclooctatetraenilo. ◀

Véase la tabla 10-2 (se entiende que los H están enlazados a los C con doble enlace).

Problema 10.27 Explique la aromaticidad y antiaromaticidad en términos de los orbitales moleculares en el problema 10.26. ◀

La aromaticidad se observa cuando todos los orbitales moleculares enlazantes están llenos y los orbitales moleculares antienlazantes, si los hay, están vacíos o completamente llenos. La regla de Hückel surge a partir de esta condición. Una especie es antiaromática si tiene electrones en los orbitales moleculares antienlazantes o si ha llenado hasta la mitad los enlaces moleculares enlazantes o no enlazantes, dado que sea planar.

Tabla 10-2

	Estructura	Número de electrones π	Orbitales moleculares π	Aromaticidad
a)	H +	2	π_3^*— —π_2^* ⇅ π_1	Aromático
b)	H ∶–	4	π_3^*↑ ↑π_2^* ⇅ π_1	Antiaromático
c)		4	—π_4^* π_3^n↑ ↑π_2^n ⇅ π_1	Antiaromático
d)	+ H, + H	2	—π_4^* π_3^n— —π_2^n ⇅ π_1	Aromático
e)	H ∶–	6	π_5^*— —π_4^* π_3 ⇅ ⇅ π_2 ⇅ π_1	Aromático
f)	+ H	4	π_5^*— —π_4^* π_3 ↑ ↑ π_2 ⇅ π_1	Antiaromático
g)		6	—π_6^* π_5^*— —π_4^* π_3 ⇅ ⇅ π_2 ⇅ π_1	Aromático
h)	∶– H	8	π_7^*— —π_6^* π_5^*↑ ↑π_4^* π_3 ⇅ ⇅ π_2 ⇅ π_1	Antiaromático
i)		8	—π_8^* π_7^*— —π_6^* π_5^n↑ ↑π_4^n π_3 ⇅ ⇅ π_2 ⇅ π_1	No aromático† (no planar)
j)	[ ]$^{2-}$	10	—π_8^* π_7^*— —π_6^* π_5^n ⇅ ⇅π_4^n π_3 ⇅ ⇅ π_2 ⇅ π_1	Aromático

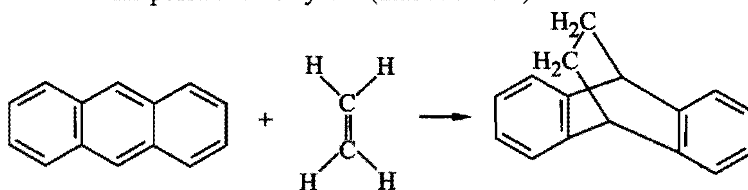
† Si fuera planar sería antiaromático; para evitar esto, i) es no planar.

Problema 10.28 Nombre los derivados monobromados de *a*) antraceno y *b*) fenantreno. ◀

a) Existen tres isómeros: 1-bromo, 2-bromo y 9-bromoantraceno.
b) Existen cinco isómeros: 1-bromo, 2-bromo, 3-bromo , 4-bromo y 9-bromofenantreno.

Problema 10.29 ¿Cuál es el producto de la adición Diels-Alder de antraceno y eteno? ◀

La reacción se presenta en las posiciones C^9 y C^{10} (más reactivas).

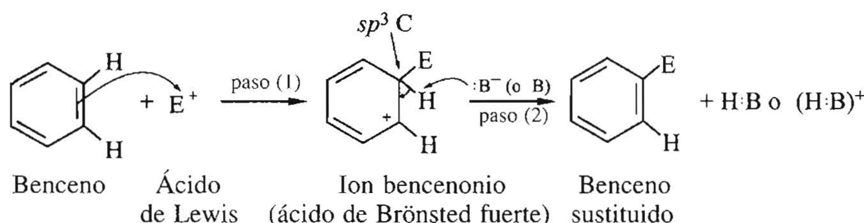


CAPÍTULO 11

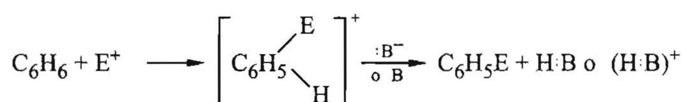
Sustitución aromática. Arenos

11.1 SUSTITUCIÓN AROMÁTICA MEDIANTE ELECTRÓFILOS (ÁCIDOS DE LEWIS, E^+ O E)

MECANISMO



o



El paso 1) es muy parecido a la adición electrofílica en un alqueno. La sustitución aromática difiere en que el carbocatión intermedio (un ion **bencenonio**) pierde un catión (con más frecuencia el H^+) para dar el producto de la sustitución, en lugar de agregar un nucleófilo para dar el producto de la adición. El ion bencenonio es un ejemplo específico de un ion **arenonio**, formado por el ataque electrofílico sobre un **areno** (sección 11.4). También se conoce como **complejo sigma** porque surge de la formación de un enlace σ entre E y el anillo. *Véase* la figura 11-1 para una curva típica de la reacción de entalpía para la nitración de un areno.

Problema 11.1 Explique la estabilidad relativa del ion bencenonio mediante *a*) la teoría de la resonancia y *b*) deslocalización de la carga. ◄

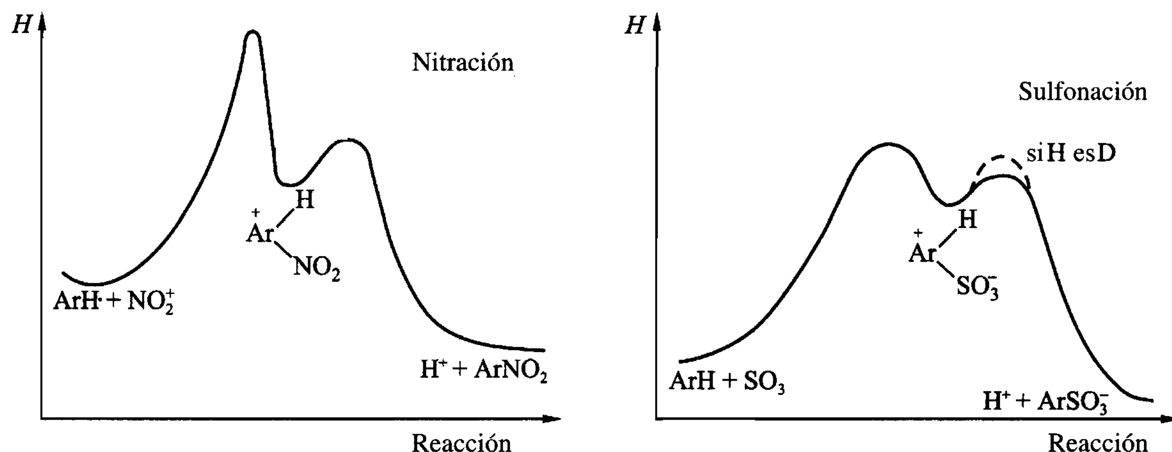
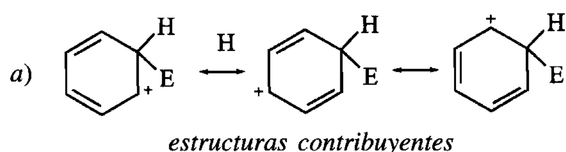


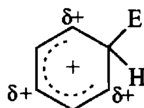
Fig. 11-1

a) 

estructuras contribuyentes

Observe que el + está en los C que se encuentran en posiciones *orto* y *para* con respecto al C con hibridación sp^3, el cual se halla enlazado al E^+.

b) El ion bencenonio es un tipo de catión alílico [*véase* el problema 8.24 *b*)]. Cada uno de los cinco C restantes con hibridación sp^2 tiene un orbital *p* capaz de superponerse lateralmente para dar una estructura deslocalizada π, o un complejo σ:



estructura deslocalizada (híbrida)

El signo δ+ indica las posiciones en donde existe carga +.

Problema 11.2 Para cada sustitución aromática electrofílica de la tabla 11-1, dé las ecuaciones para la formación de E^+ e indique cuál es B^- o B (varias bases pueden estar involucradas). En la reacción *c*), el electrófilo es una molécula, E. ◀

Reacción	Reactivo	Catalizador	Producto	E^+ o E
a) Halogenación	X_2 (X = Cl, Br)	FeX_3 (de Fe + X_2)	ArCl, ArBr	X^+
b) Nitración	HNO_3	H_2SO_4	$ArNO_2$	$^+NO_2$
c) Sulfonación	H_2SO_4 o $H_2S_2O_7$	ninguno	$ArSO_3H$	SO_3
d) Alquilación de Friedel-Crafts	RX, $ArCH_2X$ ROH RCH=CH (H H)	$AlCl_3$ HF, H_2SO_4, o BF_3 H_3PO_4 o HF	Ar—R, Ar—CH_2Ar Ar—R Ar—$CHCH_3$ (—R)	R^+
e) Acilación de Friedel-Crafts	RCOCl	$AlCl_3$	Ar—C(=O)—R	$R\overset{+}{C}$=O

a) $X_2 + FeX_3 \longrightarrow X^+(E^+) + FeX_4^-(B^-)$ (forma $HX + FeX_3$)

b) $H_2SO_4 + HONO_2 \longrightarrow HSO_4^-(B^-) + H_2\overset{+}{O}NO_2 \longrightarrow H_2O + NO_2^+(E^+)$

c) $2H_2SO_4 \longrightarrow H_3O^+ + HSO_4^-(B^-) + SO_3(E)$

$$C_6H_6 + SO_3 \longrightarrow \overset{+}{C_6H_5}\begin{matrix}H \\ SO_3^-(B^-)\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5SO_3H$$

d) $RX + AlX_3 \longrightarrow R^+(E^+) + AlX_4^-(B^-)$ (forma $HAlX_4$)

$ROH + HF \longrightarrow R^+(E^+) + H_2O\ (B) + F^-(B^-)$

$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + H_3PO_4 \longrightarrow -\overset{|}{C}-\overset{|}{\underset{+}{C}}H\ (E^+) + H_2PO_4^-(B^-)$

e) $RCOCl + AlCl_3 \longrightarrow \underbrace{R\overset{+}{C}{\equiv}\ddot{O}: \longleftrightarrow RC{\equiv}\overset{+}{O}:}_{\text{ion oxicarbonio}}\ (E^+) + AlCl_4^-(B^-)$

Problema 11.3 ¿Cómo demuestra experimentalmente la ausencia de un efecto isotópico primario que el primer paso en la sustitución aromática electrofílica es determinante de la velocidad? ◀

Un enlace C—H se rompe más fácilmente que un enlace C—D. Esta diferencia de velocidad (efecto isotópico, k_H/k_D) se observa solamente si el enlace C—H (o C—D) se rompe en el paso determinante de la velocidad. Si no se observa ninguna diferencia, como es el caso de la mayoría de las sustituciones aromáticas electrofílicas, el rompimiento del enlace C—H tiene que ocurrir en un paso rápido (en este caso, el segundo). Por tanto, el primer paso, que no implica ningún rompimiento del enlace C—H, es determinante de la velocidad. Este paso lento exige la pérdida de aromaticidad, mientras que el segundo paso la restablece.

Problema 11.4 ¿Cómo se genera E^+ y cuál es la base, en las siguientes reacciones? *a*) Nitración de aromáticos reactivos con HNO_3 solo; *b*) cloración con HOCl utilizando HCl como catalizador; *c*) nitrosación (introducción de un grupo NO) de aromáticos reactivos con HONO en un ácido fuerte; *d*) deuteración con DCl. ◀

a) $HNO_3 + H{-}O{-}NO_2 \longrightarrow NO_3^- + \underbrace{\left[H{-}\overset{H}{\underset{+}{O}}{-}NO_2\right]}_{\textit{inestable}} \longrightarrow H_2O\ (\text{Base}) + \underbrace{\overset{+}{N}O_2\ (E^+)}_{\text{Ion nitronio}}$

b) $H^+ + H{-}O{-}Cl \longrightarrow H{-}\overset{H}{\underset{+}{O}}{-}Cl \longrightarrow H_2O\ (\text{Base}) + Cl^+(E^+)$

c) $H{-}O{-}N{=}O + H^+ \longrightarrow H{-}\overset{H}{\overset{+}{O}}{-}N{=}O \longrightarrow H_2O\ (\text{Base}) + \underbrace{NO^+(E^+)}_{\text{Ion nitrosonio}}$

d) D^+, transferido por el DCl al benceno. La base es el Cl^-.

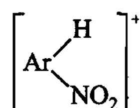
$$\underset{\text{base}_1}{C_6H_6} + \underset{\text{ácido}_2}{DCl} \longrightarrow \underset{\text{ácido}_1}{\left[C_6H_5\begin{matrix}H \\ D\end{matrix}\right]^+} + \underset{\text{base}_2}{Cl^-} \longrightarrow C_6H_5D + HCl$$

Problema 11.5 Dado que el paso inicial de la sustitución aromática electrofílica es idéntico al de la adición del alqueno, explique por qué *a*) la sustitución aromática es más lenta que la adición del alqueno; *b*) se necesitan catalizadores para la sustitución aromática; *c*) el carbocatión intermedio elimina un protón en lugar de agregar un nucleófilo. ◀

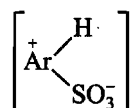
a) El ion bencenonio intermedio es menos estable que el benceno; por tanto, su formación tiene un $\Delta H^{\ddagger}$alto y la reacción es lenta. La pérdida de aromaticidad es energéticamente más desfavorable que la pérdida de un enlace π.
b) Los catalizadores son ácidos que polarizan el reactivo y lo hacen más electrofílico.
c) La reacción de adición sería endotérmica y produciría el ciclohexadieno menos estable. De otro lado, la pérdida de un protón produce un anillo aromático estable.

Problema 11.6 La sulfonación se asemeja a la nitración y a la halogenación en que es una sustitución electrofílica, pero difiere en que es *reversible* y tiene un efecto isotópico *cinético primario moderado*. Ilustre con diagramas de entalpía (*H*) contra la coordenada de reacción. ◀

En la nitración (y otras sustituciones electrofílicas irreversibles) el estado de transición (ET) para la reacción en donde

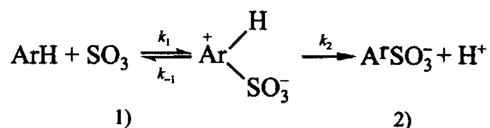


pierde H^+, tiene un $\Delta H^{\ddagger}$ considerablemente menor que el ET para la reacción en donde se pierde el NO_2^+. En la sulfonación, el $\Delta H^{\ddagger}$ para la pérdida de SO_3 a partir de

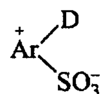


sólo es ligeramente mayor que el de la pérdida de H^+.

En términos de las constantes de velocidad específica

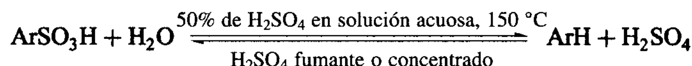


k_2 es casi igual a k_{-1}. (Para la nitración, $k_2 >> k_{-1}$.) Por consiguiente, en la sulfonación el producto intermedio puede avanzar casi igual de bien en cualquier dirección y la sulfonación es reversible. Además, como la velocidad del paso 2) afecta la velocidad general, la sustitución del D por el H disminuye la velocidad debido a que $\Delta H^{\ddagger}$ para la pérdida de D^+ a partir de



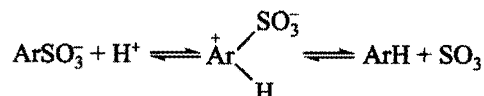
es mayor que el $\Delta H^{\ddagger}$ para la pérdida de H^+ a partir del producto intermedio protonado. Por tanto, existe un efecto isotópico primario modesto.

Durante el ataque aromático electrofílico pueden ser desplazados grupos diferentes al H^+. La reversión catalizada con ácido de la sulfonación (**desulfonación**) ejemplifica dicha reacción; aquí, H^+ desplaza el SO_3H como SO_3 y H^+:



$$ArSO_3H + H_2O \underset{H_2SO_4 \text{ fumante o concentrado}}{\overset{50\% \text{ de } H_2SO_4 \text{ en solución acuosa, } 150\ °C}{\rightleftharpoons}} ArH + H_2SO_4$$

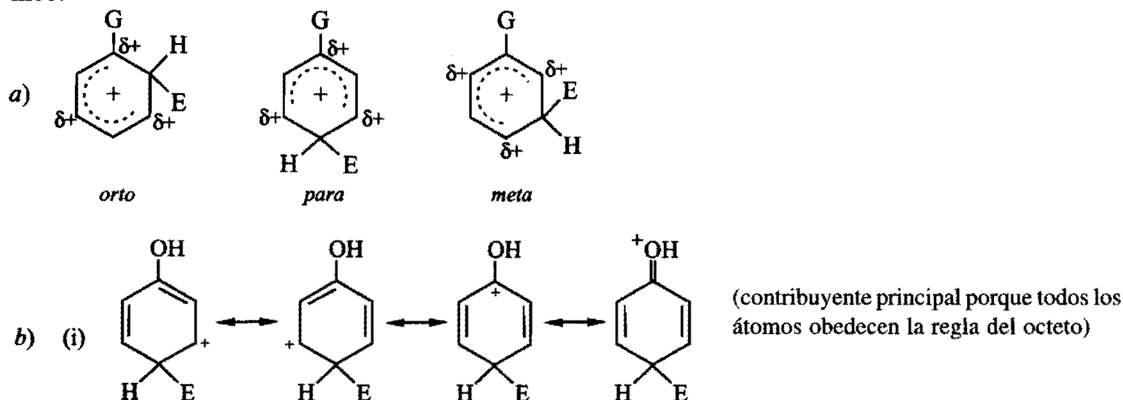
Problema 11.7 Utilice el principio de la reversibilidad microscópica (problema 6.21) para escribir un mecanismo para la desulfonación. ◀



ORIENTACIÓN Y ACTIVACIÓN DE SUSTITUYENTES

Los cinco H del anillo de los bencenos monosustituidos C_6H_5G, no son igualmente reactivos. La introducción de E en el C_6H_5G rara vez da la distribución estadística de 40% *orto*, 40% *meta* y 20% *para* en los bencenos disustituidos. El sustituyente o los sustituyentes del anillo determinan *a*) la orientación de E (*meta* o una mezcla de *orto* y *para*) y *b*) la reactividad del anillo hacia la sustitución.

Problema 11.8 *a*) Determine la estructura deslocalizada (problema 11.1) para los tres iones bencenonio que resultan del restado fundamental común para la sustitución electrofílica, $C_6H_5G + E^+$. *b*) Determine las estructuras de resonancia para el ion *para*-bencenonio cuando G es OH. *c*) ¿Cuáles iones tienen a G unido a un C con carga positiva? *d*) Usualmente, si los productos de la reacción están determinados por el control de velocidad (sección 8.5) ¿cómo se puede utilizar el **Principio de Hammond** para predecir los rendimientos relativos de *op* (es decir, la mezcla de *orto* y *para*) frente a los productos *m* (*meta*)? *e*) En términos de los efectos electrónicos, ¿qué clase de G es un (i) orientador *op*, (ii) un orientador *m*? *f*) Clasifique G en términos de su estructura y su efecto electrónico. ◀

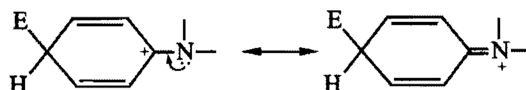


c) *Orto* y *para*. Porque G es un orientador *op* o un orientador *m*.

d) Debido al control cinético, el producto intermedio con el estado de transición (ET) con entalpía más baja se forma en mayor cantidad. Como este paso es endotérmico, el principio de Hammond dice que el producto intermedio se parece al ET. Entonces, se evalúan las energías relativas de los productos intermedios (*op* frente a *m*) y se señala al que tiene la entalpía más baja como el que cuenta con el $\Delta H^{\ddagger}$ más bajo y que se forma en mayor cantidad.

e) (i) Un G que dona electrones puede estabilizar mejor el producto intermedio cuando se une directamente a un C (*op*) que tiene carga positiva. Estos G son orientadores *op*. (ii) Un G que retira electrones desestabiliza el ion a un mayor nivel cuando está unido directamente a un C que tiene carga positiva (*op*). Estos se desestabilizan menos cuando están unidos en posición *meta* y, por tanto, son orientadores *m*.

f) **Donantes de electrones** (orientadores *op*). (i) Los que tienen un par de electrones no compartido en el átomo enlazado al anillo, el cual se puede deslocalizar con respecto al anillo mediante un enlace π extendido.

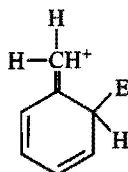


Otros ejemplos son $-\ddot{O}-$, $-\ddot{X}:$ (halógeno) y $-\ddot{S}-$.

(ii) Aquellos con un átomo unido que participa en un enlace π rico en electrones, por ejemplo,

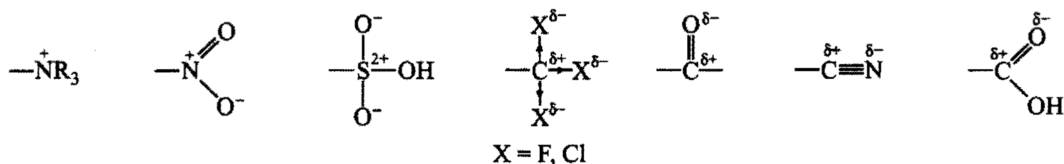


(iii) Aquellos con un par de electrones no compartido, los cuales son donantes de electrones por inducción o por **hiperconjugación** (ausencia de resonancia de enlace), por ejemplo, grupos alquilo.



estructura hiperconjugada

Retiro de electrones (orientadores ***m*****)**: el átomo unido no tiene ningún par de electrones no compartido y tiene algo de carga positiva, por ejemplo,

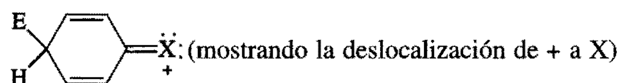


Problema 11.9 Explique: *a*) Todos los orientadores *m* son desactivadores; *b*) la mayor parte de los orientadores *op* sustituyentes hacen que el anillo sea más reactivo que el benceno mismo: ellos son activadores; *c*) como excepciones, los halógenos son orientadores *op* pero son desactivantes. ◀

a) Todos los orientadores *m*- atraen electrones y desestabilizan el ion bencenonio incipiente en el ET. Por consiguiente, disminuyen la velocidad de la reacción en comparación con la velocidad de reacción del benceno.

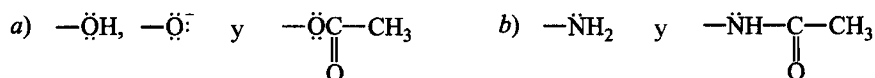
b) En general, la mayoría de los orientadores *op* son donantes de electrones. Ellos estabilizan el ion bencenonio incipiente en el ET, aumentando de ese modo la velocidad de la reacción en comparación con la velocidad de reacción del benceno. Por ejemplo, la capacidad del grupo —ÖH para donar electrones mediante la extensión de la superposición del orbital *p* extendido (resonancia) supera de lejos la capacidad del grupo ÖH para retirar electrones mediante su efecto inductivo.

c) En los halógenos, a diferencia del grupo OH, predomina el efecto inductivo de atracción de electrones y, en consecuencia, los halógenos son desactivadores. Los iones *o*-, *p*- y *m*-bencenonio tienen un $\Delta H^{\ddagger}$ mayor que el catión del benceno mismo. Sin embargo, bajo demanda, los halógenos contribuyen a la densidad electrónica mediante el enlace π extendido.



y de ese modo reducen el $\Delta H^{\ddagger}$ de los intermedios *orto* y *para* pero no del catión *meta*. Por esto, los halógenos son orientadores *op*, pero desactivadores.

Problema 11.10 Compare los efectos de activación de los siguientes orientadores *op*:



Explique el orden que usted establece. ◀

a) El orden de activación es $—O^- > —OH > —OCOCH_3$. El $—O^-$, con una carga negativa completa, es más hábil para donar electrones, dando lugar al producto intermedio sin carga, muy estable



En $—OCOCH_3$, el C del grupo $\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$ tiene carga + y ejerce una fuerte demanda sobre el —Ö— por la densidad electrónica, disminuyendo de esa manera la capacidad de este —Ö— para donar electrones al ion bencenonio.

b) El orden es $—NH_2 > —NHCOCH_3$ por la misma razón que el OH es un mejor activador que $—OCOCH_3$.

La tabla 11-2 amplía los resultados del problema 11.10.

Tabla 11-2

Orientadores *op*		Orientadores *m*
activantes	*débilmente desactivantes*	*desactivantes*
$—\ddot{O}:^-$	—F: —Cl: —Br: —I: —N=O:	$—NR_3^+$
—ÖH $—\ddot{N}H_2$ $—\ddot{N}R_2$		$—NO_2$ $—CF_3$ $—CCl_3$
—ÖR —NHCR (C=O)		—CN $—SO_3H$
—R $C_6H_5—$ —C=C—		—COH —COR —CH —CR (C=O)

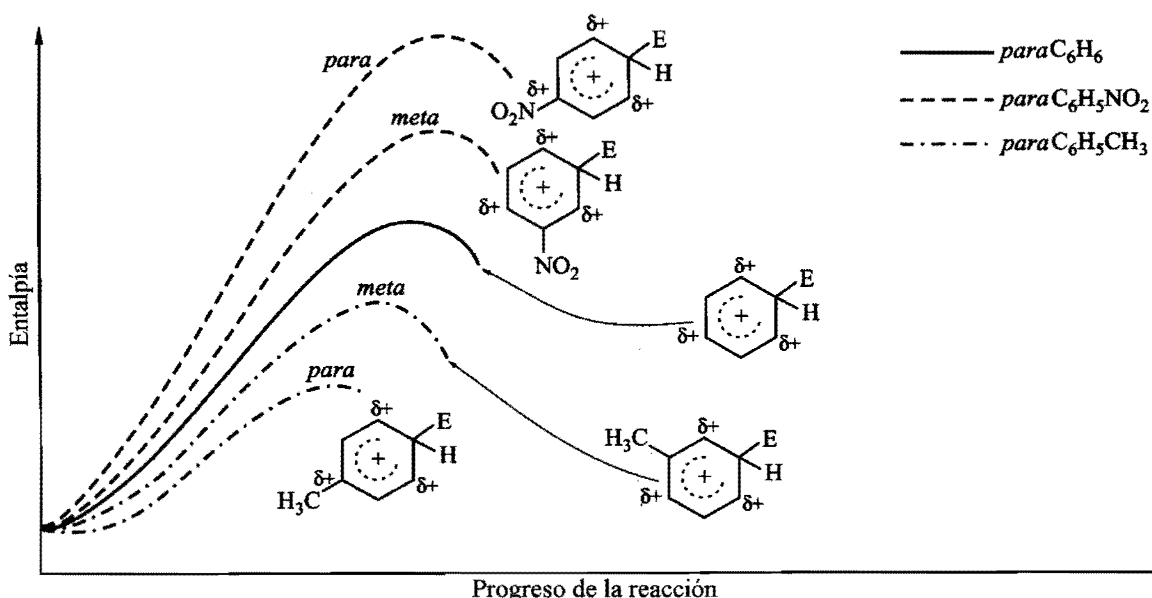
aumento ↑ (a ambos lados de la tabla)

Problema 11.11 *a*) Trace los diagramas de entalpía de reacción para el primer paso del ataque electrofílico en benceno, tolueno (*meta* y *para*) y nitrobenceno (*meta* y *para*). Suponga que todos los estados fundamentales tienen la misma energía. *b*) ¿En qué parte de este diagrama se encuentran las curvas de las sustituciones *meta* y *para* para el C_6H_5Cl? ◀

a) Como el CH_3 es un grupo de activación, los productos intermedios y los ET a partir de $PhCH_3$ tienen menos entalpía que los del benceno. El producto intermedio *para* tiene menos entalpía que el intermedio *meta*. El ET y los productos intermedios para el $PhNO_2$ tienen entalpías mayores que las del C_6H_6, con el producto en posición *meta* con una entalpía más baja que el producto en posición *para*. *Véase* la figura 11-2.

b) Las curvas para ambos productos se encontrarían entre la del benceno y el *p*-nitrobenceno, siendo la del producto *para* más baja que la del producto *meta*.

Problema 11.12 *a*) Explique en términos del principio de reactividad-selectividad (sección 4.4) los siguientes rendimientos de la sustitución *meta* observada con el tolueno: Br_2 en CH_3COOH, 0.5%; HNO_3 en CH_3COOH, 3.5%; CH_3CH_2Br en $GaBr_3$, 21%. *b*) En términos de control cinético frente a control termodinámico, explique el siguiente efecto de la temperatura sobre la distribución del isómero en la sulfonación del tolueno: a 0 °C, 43% *o*- y 53% *p*-; a 100 °C, 13% *o*- y 79% *p*-. ◀



Progreso de la reacción

Fig. 11-2

a) El electrófilo más reactivo es el menos selectivo y da la mayor cantidad del *isómero meta.* El orden de reactividad es:



$$CH_3CH_2^+ > NO_2^+ > Br_2(Br^+)$$

b) La sulfonación es una de las pocas sustituciones electrofílicas reversibles y, por consiguiente, de ella pueden resultar productos cinéticos y termodinámicos. A 100 °C predomina el producto termodinámico; este es el isómero *para.* De alguna manera, el isómero *orto* se ve más favorecido por el control cinético a 0 °C.

Problema 11.13 El $PhNO_2$, pero no el C_6H_6, se utiliza como solvente para la alquilación de Friedel-Crafts del PhBr. Explique esta condición. ◀

El C_6H_6 es más reactivo que el PhBr y preferencialmente pasa por el proceso de alquilación. El —NO_2 es tan fuertemente desactivante que el $PhNO_2$ no experimenta los procesos de alquilación o acilación de Friedel-Crafts.

Problema 11.14 Explique los porcentajes de la orientación *m-* en los siguientes compuestos: *a)* $C_6H_5CH_3$ (4.4%), $C_6H_5CH_2Cl$ (15.5%), $C_6H_5CHCl_2$ (33.8%), $C_6H_5CCl_3$ (64.6%); *b)* $C_6H_5N^+(CH_3)_3$ (100%), $C_6C_5CH_2N^+(CH_3)_3$ (88%), $C_6H_5(CH_2)_2N^+(CH_3)_3$ (19%). ◀

a) La sustitución de los H del CH_3 por Cl produce un cambio que va de la liberación de electrones (—<—CH_3) a la atracción de electrones (—>—CCl_3) y aumenta la orientación *meta.*

b) $^+NMe_3$ tiene un fuerte efecto inductivo para atraer electrones y es orientador *meta.* Cuando grupos de CH_2 están ubicados entre este N^+ y el anillo, este efecto inductivo se desvanece rápidamente, igual que ocurre con la orientación *meta.* Cuando dos CH_2 interceden, prevalece el efecto de liberación de electrones del CH_2 unido directamente al anillo, y se observa principalmente una orientación *op.*

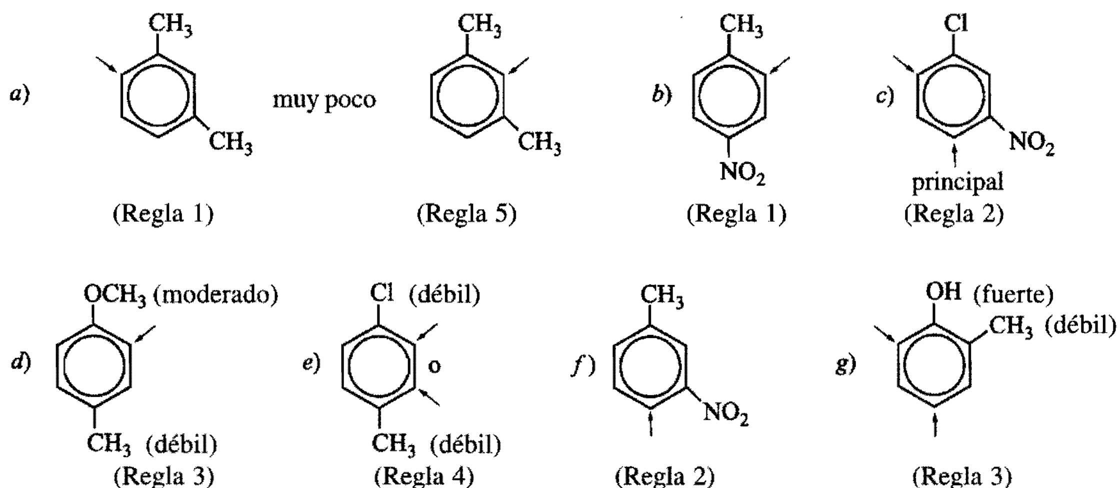
Problema 11.15 Prediga y explique la reacción, si la hay, de *a)* fenol (PhOH), *b)* PhH y *c)* ácido bencenosulfónico con D_2SO_4 en D_2O. ◀

a) El D_2SO_4 transfiere D^+, un electrófilo, para formar el 2,4,6-trideuterofenol. La reacción es rápida debido al grupo —OH activador. Las posiciones *meta* quedan desactivadas. *b)* PhH reacciona lentamente para dar el hexadeuterobenceno. *c)* El ácido sulfónico no reacciona porque el —SO_3H es demasiado desactivante.

REGLAS PARA PREDECIR LA ORIENTACIÓN EN BENCENOS DISUSTITUIDOS

1. Si los grupos se *refuerzan* entre sí, la orientación puede deducirse a partir de cada grupo.
2. Si un orientador *op* y un orientador *meta* no tienen ningún efecto de *refuerzo*, el primero de ellos controla la orientación (el grupo entrante va principalmente en posición *orto* hacia el orientador *meta*).
3. Un grupo *fuertemente activante*, que compite con un grupo *débilmente activante*, controla la orientación.
4. Cuando compiten *dos grupos débilmente activantes o desactivantes* o *dos grupos fuertemente activantes o desactivantes*, se obtienen cantidades sustanciales de ambos isómeros; existe poca preferencia.
5. Ocurre muy poca sustitución en la posición con *impedimento estérico* entre los sustituyentes *meta*.
6. Ocurre muy poca sustitución *orto* en un grupo orientador *op* voluminoso como el *t*-butilo.

Problema 11.16 Con una flecha se indica la posición o posiciones más probables para realizar la sustitución electrofílica en cada uno de los siguientes compuestos. Escriba el número de la regla o reglas anteriores que utilice para hacer su predicción. *a*) *m*-xileno, *b*) *p*-nitrotolueno, *c*) *m*-cloronitrobenceno, *d*) *p*-metoxitolueno, *e*) *p*-clorotolueno, *f*) *m*-nitrotolueno, *g*) *o*-metilfenol (*o*-cresol) ◀

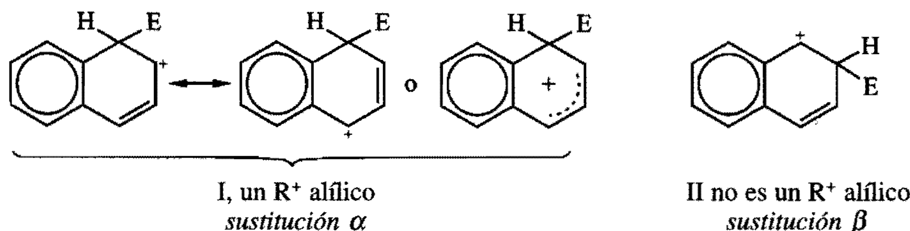


SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA DEL NAFTALENO

1. La sustitución electrofílica del naftaleno ocurre preferencialmente en la posición α.
2. Ejemplos de sustitución β son: *a*) sulfonación a altas temperaturas (a bajas temperaturas ocurre la sustitución α); *b*) acilación con RCOCl y $AlCl_3$, en $C_6H_5NO_2$ como solvente (en CS_2 o CH_2ClCH_2Cl se presenta la sustitución α).
3. La sustitución ocurre en un anillo que mantiene un grupo activante (que libera electrones): *a*) La posición *para* con un sustituyente α; *b*) a una posición *orto* para un sustituyente α si la posición *para* está bloqueada; *c*) a una posición α *orto* si el grupo activante es un sustituyente β.
4. Un grupo desactivante (que retira electrones) orienta los electrófilos en el otro anillo, usualmente en posiciones α

Problema 11.17 Explique *a*) la formación del isómero a en la nitración y la halogenación del naftaleno; *b*) la formación de ácido α-naftalensulfónico a 80 °C y del ácido β-naftalensulfónico a 160 °C. ◀

a) El mecanismo de sustitución electrófilica es el mismo que para el benceno. El ataque a la posición α tiene un $\Delta H^{\ddagger}$ más bajo porque el producto intermedio I, un R^+ alílico con un anillo de benceno intacto, es más estable que el producto intermedio II de un ataque β.



En II, la carga + está aislada del doble enlace restante y, por eso, no existe una deslocalización directa de la carga en el doble enlace sin involucrar el anillo de benceno estable. En I y II el anillo aromático restante tiene el mismo efecto sobre la carga + estabilizante. Como I es más estable que II, predomina la sustitución α.

b) El ácido α-naftalensulfónico es el producto controlado cinéticamente [*véase* la parte *a*)]. Sin embargo, la sulfonación es una reacción reversible, y a 160 °C se forma el ácido β-naftalensulfónico, que es el producto controlado *termodinámicamente*.

Problema 11.18 Dé el nombre del producto y explique la orientación en las siguientes reacciones de sustitución electrofílica:

a) 1-metilnaftaleno + Br_2, Fe
b) 2-etilnaftaleno + Cl_2, Fe
c) 2-etilnaftaleno + C_2H_5COCl + $AlCl_3$
d) 1-metilnaftaleno + CH_3COCl, $AlCl_3(CS_2)$
e) 2-metoxinaftaleno + HNO_3 + H_2SO_4
f) 2-nitronaftaleno + Br_2, Fe ◀

a) El 1-metil-4-bromonaftaleno. El Br sustituye en la posición α más reactiva del anillo activado; *b)* El 1-cloro-2-etilnaftaleno. C^1 (*orto* y α) se activa mediante C_2H_5 ya que el C^4, que también es α, tiene orientación *meta* para C_2H_5; *c)* 1-(2-etilnaftilo) etilcetona. Por la misma razón que en *b*); *d)* 4-(1-metilnaftilo) metilcetona. Por la misma razón que en *a*); *e)* 1-nitro-2-metoxinaftaleno. Por la misma razón que en *b*); *f)* 1-bromo-6-nitronaftaleno y 1-bromo-7-nitronaftaleno. El NO_2 desactiva su anillo y ocurre la bromación en las posiciones α del otro anillo, más en el C^5 que no tiene δ+ deslocalizado.

11.2 SUSTITUCIONES ELECTROFÍLICAS EN SÍNTESIS DE DERIVADOS DEL BENCENO

ORDEN PARA LA INTRODUCCIÓN DE GRUPOS

Para hacer síntesis es esencial introducir los sustituyentes en un orden apropiado, que se basa en el conocimiento de la orientación y activación del anillo y de los sustituyentes entrantes.

Problema 11.19 A partir de C_6H_6 (PhH) o $PhCH_3$, sintetizar: *a)* *p*-$ClC_6H_4NO_2$, *b)* *m*-$ClC_6H_4NO_2$, *c)* *p*-$O_2NC_6H_4$ COOH, *d)* *m*-$O_2NC_6H_4COOH$. ◀

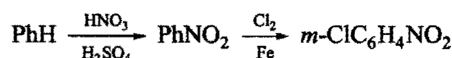
En la síntesis de bencenos disustituidos, el primer sustituyente presente determina la posición del segundo entrante. Por tanto, el orden de introducción de los sustituyentes se tiene que planear cuidadosamente para producir el isómero deseado.

a) Como los dos sustituyentes tienen orientación *para*, es necesario introducir primero el Cl orientador *op*.



$$PhH \xrightarrow[Cl_2]{Fe} PhCl \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}ClC_6H_4NO_2$$

b) Como los dos sustituyentes tienen orientación *meta*, el NO_2 orientador *m* se introduce primero.

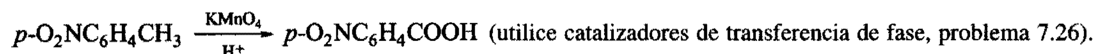


$$PhH \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} PhNO_2 \xrightarrow[Fe]{Cl_2} m\text{-}ClC_6H_4NO_2$$

c) El grupo COOH se forma mediante la oxidación del CH_3. Como el *p*-$O_2NC_6H_4COOH$ tiene dos grupos orientadores *meta*, el NO_2 tiene que agregarse mientras el CH_3 con orientación *op* esté presente.



El isómero *para* usualmente se separa con facilidad a partir de la mezcla *op*.



d) Ahora, los sustituyentes tienen orientación *meta*, y el NO_2 se introduce cuando el COOH con orientación *meta* está presente.

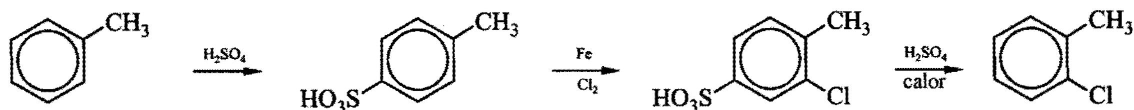


USO DE LOS GRUPOS DE BLOQUEO

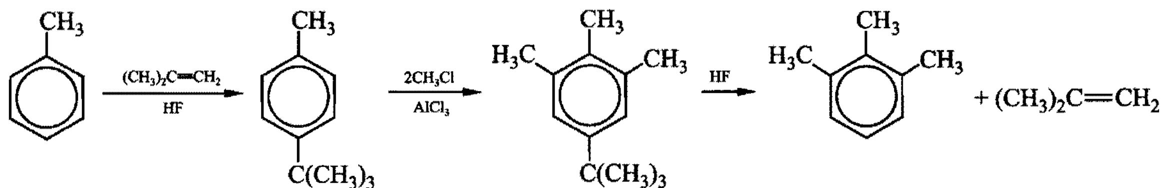
Si en la mayoría de los casos la sustitución electrofílica de un fenil derivado con un grupo orientador *op* produce principalmente el isómero *para*, ¿cómo se obtienen buenos rendimientos del isómero *orto*? Respuesta: primero se introduce en la posición *para* un **grupo de bloqueo** fácil de remover; luego, se introduce el sustituyente *orto* y, finalmente, se retira el grupo de bloqueo. Dos buenos grupos de bloqueo son —SO_3H y —$C(CH_3)_3$.

Problema 11.20 Muestre los pasos en la síntesis de *a*) *o*-clorotolueno y *b*) 1,3-dimetil-2-etilbenceno. ◀

a) En esta síntesis, el —SO_3H es el grupo de bloqueo. En el segundo paso, el CH_3 con orientación *op* y el SO_3H con orientación *meta* se refuerzan entre sí.



b) En esta síntesis, el —$C(CH_3)_3$ es el grupo de bloqueo. En el segundo paso, aunque C_2H_5 y $C(CH_3)_3$ son orientadores *op* que compiten entre sí, la voluminosidad del último grupo inhibe el ataque *orto* en sí mismo.

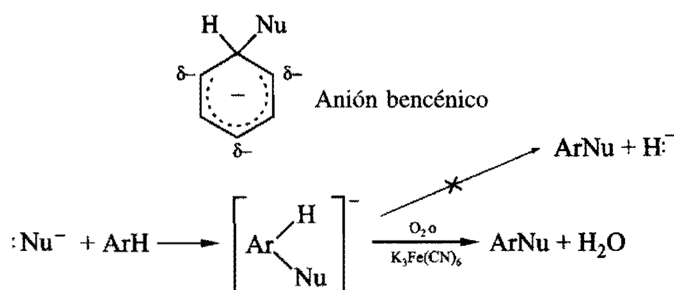


En la reacción con HF, el electrófilo H^+ reemplaza al $C(CH_3)_3^+$, que forma $(CH_3)_2C{=}CH_2$.

11.3 SUSTITUCIONES AROMÁTICAS NUCLEOFÍLICAS

REACCIONES DE ADICIÓN-ELIMINACIÓN

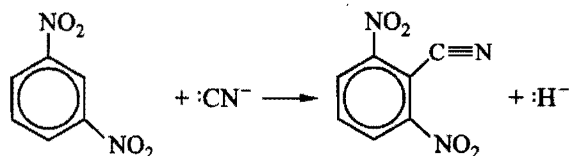
Las sustituciones aromáticas nucleofílicas de H son raras. El anión bencénico intermedio en la sustitución aromática nucleofílica es análogo al ion bencenonio intermedio en la sustitución aromática electrofílica, excepto en que la carga negativa está dispersa en las posiciones *op*.



Oxidantes como O_2 y $K_3Fe(CN)_6$ facilitan el segundo paso, que puede ser el de control de la velocidad, a través de la oxidación del :H^- retirado, una base poderosa y un grupo saliente muy deficiente, a H_2O.

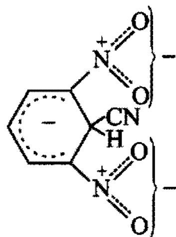
Los grupos que retiran electrones, ubicados en posiciones *op* que cuentan cargas negativas, estabilizan en gran medida la formación del anión bencénico intermedio. De ese modo, grupos (como NO_2, CN y el halógeno) que desactivan el anillo hacia el ataque electrofílico, estimulan el ataque nucleofílico. Estos grupos son orientadores *op* hacia la sustitución aromática nucleofílica.

Problema 11.21 Explique el producto en la reacción.



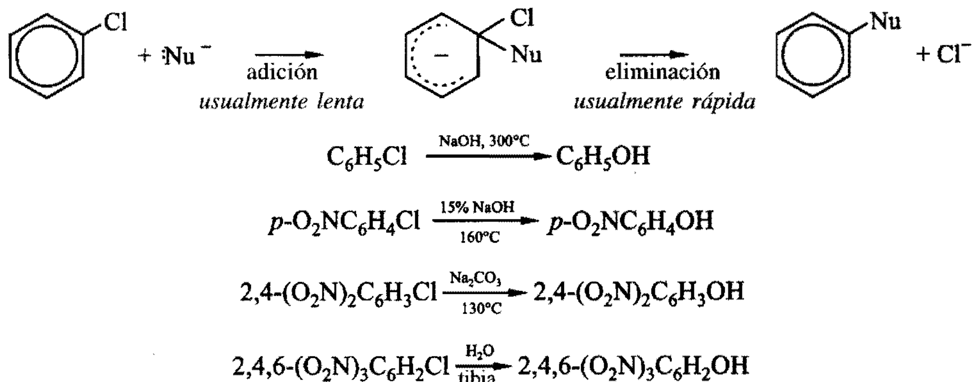
◄

CN^- es un nucleófilo. Los NO_2 activan el anillo hacia la sustitución nucleofílica en posiciones *op* mediante el retiro de densidad electrónica y poniendo la carga en los O del NO_2:



En ausencia de impedimento estérico, la posición *orto* puede ser más reactiva, CN^- es un nucleófilo "delgado" y su inserción *orto* en cada NO_2 no está impedida.

Un buen grupo saliente, como el ion halogenuro (X^-), se desplaza más fácilmente que el H^- desde un anillo de benceno, mediante los nucleófilos. Los sustituyentes que atraen electrones, como el NO_2 y el CN, en posiciones *orto* y *para*, facilitan el desplazamiento nucleofílico del X de los halogenuros de arilo. Cuanto mayor es el número de estos sustituyentes *orto* y *para*, tanto más rápida es la reacción y menos exigentes las condiciones necesarias.



$$C_6H_5Cl \xrightarrow{\text{NaOH, 300°C}} C_6H_5OH$$

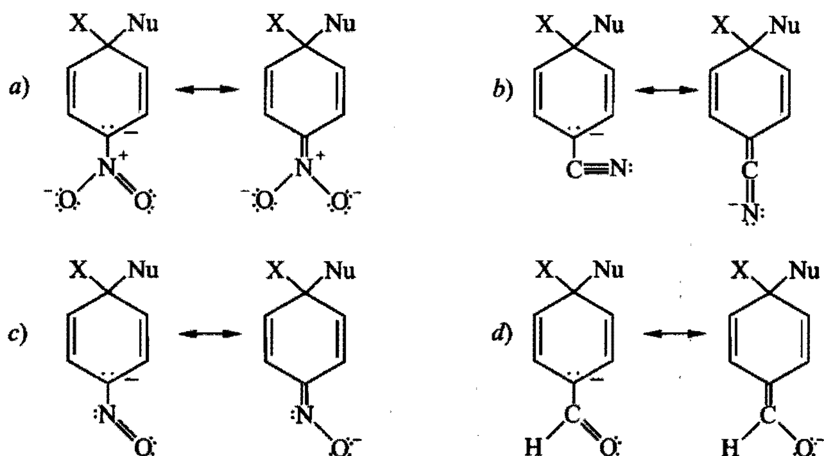
$$p\text{-}O_2NC_6H_4Cl \xrightarrow[\text{160°C}]{\text{15\% NaOH}} p\text{-}O_2NC_6H_4OH$$

$$2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3Cl \xrightarrow[\text{130°C}]{Na_2CO_3} 2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3OH$$

$$2,4,6\text{-}(O_2N)_3C_6H_2Cl \xrightarrow[\text{tibia}]{H_2O} 2,4,6\text{-}(O_2N)_3C_6H_2OH$$

Problema 11.22 Escriba las estructuras de resonancia que explican la activación en la sustitución aromática nucleofílica de adición-eliminación a partir de la deslocalización de la carga del carbanión intermedio, a través de los siguientes grupos sustituyentes *para*: *a*) —NO_2, *b*) —CN, *c*) —N=O, *d*) CH=O. ◄

Únicamente se escriben las estructuras de resonancia con la carga negativa en el C en posición *para*, con el fin de mostrar la deslocalización de la carga del C del anillo hacia el sustituyente *para*.



Problema 11.23 Compare las reacciones de adición-eliminación de la sustitución aromática nucleofílica y electrofílica con las reacciones S_N2 alifáticas en términos de *a*) número de pasos y estados de transición, *b*) carácter de los productos intermedios. ◄

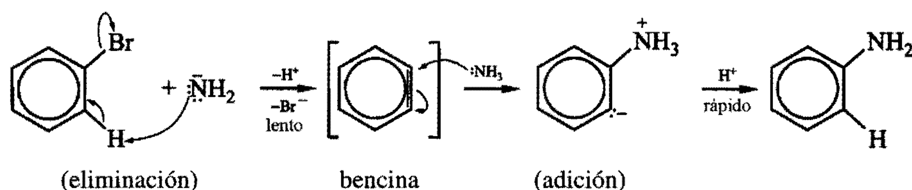
a) Las sustituciones aromáticas nucleofílicas y electrofílicas son reacciones de *dos pasos*, que tienen un primer paso lento y determinante de la velocidad, seguido por un segundo paso rápido. Las reacciones alifáticas S_N2 únicamente tienen *un paso*. Existen dos estados de transición para la sustitución *aromática* y uno para la sustitución *alifática*. *b*) Las reacciones S_N2 no tienen un producto intermedio. En la sustitución aromática *electrofílica*, el producto intermedio es un carbocatión, mientras que en la sustitución *nucleofílica* es un *carbanión*.

Problema 11.24 ¿Por qué los mecanismos típicos S_N2 y S_N1 no ocurren en la sustitución aromática nucleofílica?◄

El ataque posterior en la reacción S_N2 no puede ocurrir debido a la alta densidad electrónica de la nube π deslocalizada del anillo de benceno. Además, la inversión en el C atacado es estéricamente imposible. El mecanismo S_N1 no se presenta porque el producto intermedio $C_6H_5^+$, con una carga + en un C con hibridación *sp*, tendría una energía muy alta. El anillo también tendría una gran tensión.

REACCIONES DE ELIMINACIÓN-ADICIÓN

Con bases muy fuertes, como el ion amida, NH_2^-, los halogenuros de arilo inactivos sufren sustitución a través de un mecanismo de eliminación-adición (**bencina**).



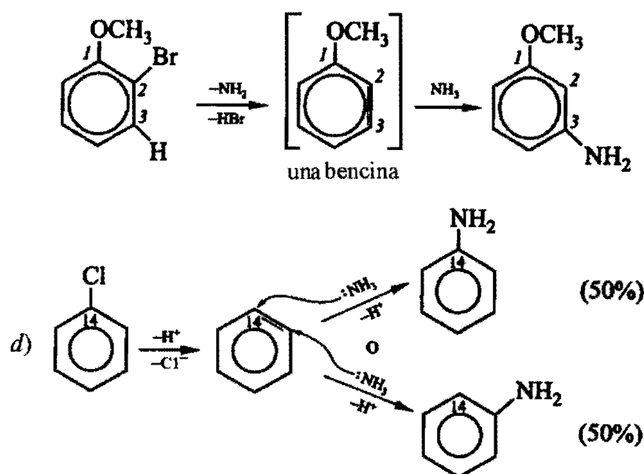
(eliminación) bencina (adición)

Problema 11.25 ¿Cómo respaldan las siguientes observaciones el mecanismo de la bencina? *a)* Compuestos que carecen de H en posición *orto*, como el 2,6-dimetilclorobenceno, no reaccionan; *b)* el 2,6-dideuterobromobenceno reacciona más lentamente que el bromobenceno; *c)* el *o*-bromoanisol, *o*-$CH_3OC_6H_4Br$, reacciona con el $NaNH_2/NH_3$ para formar el *m*-$CH_3OC_6H_4NH_2$; *d)* el clorobenceno con el Cl unido al ^{14}C da casi 50% de anilina con el NH_2 unido al ^{14}C y 50% de anilina con el NH_2 unido a un C *orto*. ◀

a) La eliminación de átomos vecinos no puede ocurrir sin ningún H en posición *orto* con respecto al Cl.

b) Este efecto isotópico primario (problema 7.28) indica que un enlace con el H se rompe en el paso determinante de la velocidad, el cual es consistente con el primer paso del mecanismo de la bencina que es determinante de la velocidad.

c) NH_2^- no necesita atacar el C^2 desde el cual salió el Br^-; se puede agregar en C^3.



Problema 11.26 Explique la observación de que el NaOH reacciona a 300 °C con el *p*-bromotolueno para dar *m*-cresol y *p*-cresol, mientras que el *m*-bromotolueno produce los tres cresoles isoméricos. ◀

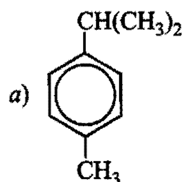
La bencina intermedia del *p*-bromotolueno tiene un enlace triple entre el C^3 y el C^4; ambos C son atacados de manera independiente por el OH^-, dando una mezcla de *m*-cresol y *p*-cresol ($HOC_6H_4CH_3$). Dos bencinas isoméricas se forman a partir del *m*-bromotolueno, una con un enlace triple de C^2 a C^3 y la otra con un enlace triple de C^3 a C^4. De ese modo, esta mezcla de bencinas reacciona con el OH^- en los tres C, dando la mezcla de tres cresoles isoméricos.

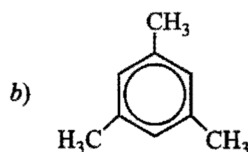
11.4 ARENOS

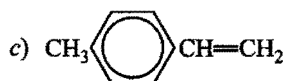
NOMENCLATURA Y PROPIEDADES

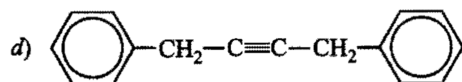
Los **arenos** son los derivados del benceno con átomos de C saturados o insaturados que contienen cadenas laterales. Como ejemplos están el cumeno o isopropilbenceno, $C_6H_5CH(CH_3)_2$, y el estireno o fenileteno, $C_6H_5CH{=}CH_2$

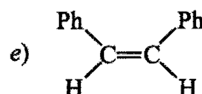
Problema 11.27 Suministre los nombres sistemáticos y, donde sea posible, los nombres comunes de:

a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

◀

a) *p*-isopropiltolueno (*p*-cimeno); *b*) 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno); *c*) *p*-metilestireno; *d*) 1,4-difenil-2-butino (dibencilacetileno); *e*) (*Z*)-1,2-difenileteno (*cis*-estilbeno).

Problema 11.28 Ordene los tetrametilbencenos isoméricos, prehniteno (1,2,3,4-) y dureno (1,2,4,5-), en orden decreciente de su punto de fusión y verifique este orden a partir de las tablas de puntos de fusión. ◀

Cuanto más simétrico sea el isómero, tanto más cerca están compactadas las moléculas en el cristal y más alto es el punto de fusión. El orden de simetría decreciente, dureno > prehniteno, corresponde al de sus puntos de fusión respectivos, +80 °C > –6.5 °C.

SÍNTESIS

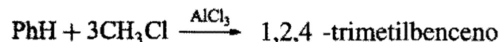
Las alquilaciones y acilaciones de Friedel-Crafts, seguidas por la reducción del grupo C═O, se utilizan con más frecuencia para sintetizar arenos. También se pueden emplear las reacciones de unión.



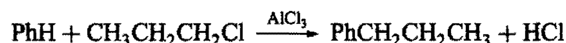
Problema 11.29 Explique las siguientes observaciones acerca de la reacción de alquilación de Friedel-Crafts. *a*) En la monoalquilación de C_6H_6 con RX en AlX_3, se utiliza un exceso de C_6H_6; *b*) la alquilación de PhOH y $PhNH_2$ produce rendimientos deficientes; *c*) el enlace Ph—Ph *no se puede* preparar mediante la reacción.



d) A 0 °C



pero a 100 °C se obtiene el 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno); *e*) la reacción



da un rendimiento deficiente, mientras que



produce un buen rendimiento. ◀

a) El producto monoalquilatado, C_6H_5R, que es más reactivo que el C_6H_6, dado que R es un grupo activante, reaccionará para dar $C_6H_4R_2$ y algo de $C_6H_3R_3$. Para evitar la polialquilación, se utiliza un exceso de C_6H_6 para aumentar la oportunidad de colisión entre R^+ y C_6H_6, y minimizar la colisión entre R^+ y C_6H_5R.

b) Los grupos OH y NH_2 reaccionan con el catalizador y lo desactivan.

c) $PhCl + AlCl_3 \not\rightarrow Ph^+ + AlCl_4^-$, Ph^+ tiene una entalpía muy alta y no se forma.

d) La reacción de acilación es *reversible* y, por tanto, da el producto cinético controlado a 0 °C y el producto termodinámico controlado a 100 °C.

e) Los R^+ intermedios, especialmente el RCH_2^+ primario, pueden sufrir reordenamientos. Con el $CH_3CH_2CH_2Cl$ se obtiene

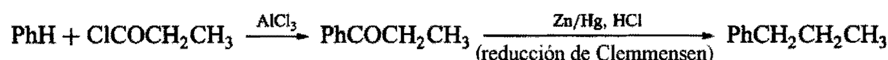


y el producto principal es $PhCH(CH_3)_2$.

Problema 11.30 Prepare $PhCH_2CH_2CH_3$ a partir de PhH y otro compuesto de cadena abierta. ◀

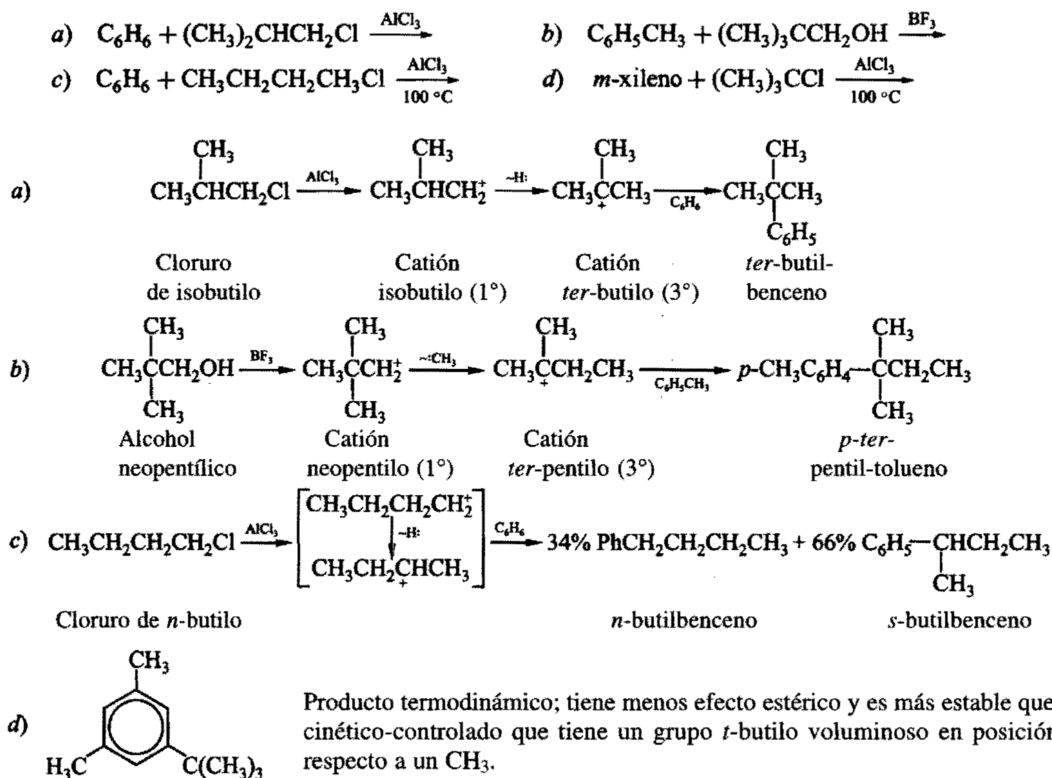


o



El $CH_3CH_2CH_2Cl$ no se puede utilizar porque el producto intermedio $CH_3CH_2CH_2^+$ primario se reordena para formar el $(CH_3)_2CH^+$ secundario más estable, para dar $C_6H_5CH(CH_3)_2$ como el producto principal. El último método es para sintetizar el $PhCH_2R$.

Problema 11.31 Determine la fórmula estructural y el nombre del producto principal de la alquilación: ◀



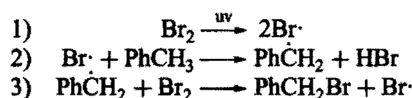
Producto termodinámico; tiene menos efecto estérico y es más estable que el isómero cinético-controlado que tiene un grupo t-butilo voluminoso en posición ***orto*** con respecto a un CH_3.

QUÍMICA; REACTIVIDAD DEL H BENCÍLICO (PhCH) *Y DEL C*

La química de las posiciones bencílica y alílica es muy similar. Los carbocationes intermedios, radicales libres y carbaniones formados en estas posiciones están estabilizados mediante la deslocalización con el sistema π adyacente, el anillo del benceno en el caso de la posición bencílica. Otro aspecto de la química de arenos es la estabilidad ampliada de los arenos insaturados que tienen enlaces dobles conjugados con el anillo del benceno. Esta propiedad es semejante a la estabilidad de dienos y polienos conjugados.

Problema 11.32 El $PhCH_3$ reacciona con el Br_2 y el Fe para dar una mezcla de tres productos monobromados. Con el Br_2 bajo la luz, solamente se aísla un *compuesto*: un cuarto isómero monobromado. ¿Cuáles son los cuatro productos? Explique la formación del producto catalizado con la luz. ◀

Con el Fe, los productos que se obtienen son o-, p- y algo de m-$BrC_6H_4CH_3$. Bajo la luz el producto es el bromuro de bencilo, $PhCH_2Br$. Como en la halogenación alílica (sección 6.5), la última reacción es una sustitución de radical libre:



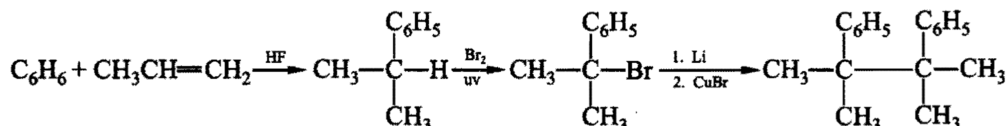
Los pasos 2) y 3) son de propagación.

Problema 11.33 ¿Cuál producto es más reactivo ante la halogenación del radical, el $PhCH_3$ o el *p*-xileno? Explique su respuesta. ◀

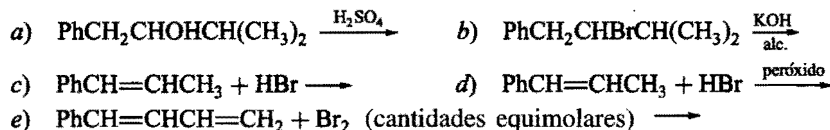
La reactividad del *p*-xileno depende de la velocidad de formación del radical tipo bencilo. Los grupos que liberan electrones, como el CH_3, estabilizan el estado de transición, y producen el radical bencilo en el otro grupo CH_3 y, por tanto, reducen el $\Delta H^{\ddagger}$ y aumentan la velocidad de la reacción.

Problema 11.34 Establezca la síntesis del 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano a partir del benceno, propileno y cualquier reactivo inorgánico que sea necesario. ◀

La simetría de este hidrocarburo hace posible una reacción de autounión con el 2-bromo-2-fenilpropano.



Problema 11.35 Determine todos los productos posibles de las siguientes reacciones y subraye el producto principal.

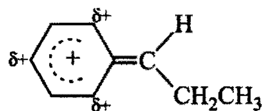


◀

a) $PhCH_2CH{=}C(CH_3)_2$ + $\underline{PhCH{=}CHCH(CH_3)_2}$. El principal producto tiene el enlace doble C=C conjugado con el anillo del benceno y, por consiguiente, aunque es un alqueno disustituido, es más estable que el producto menor, el cual es un alqueno trisustituido no conjugado.

b) Igual que en el literal *a*) y por la misma razón.

c) $PhCH_2CHBrCH_3$ + $\underline{PhCHBrCH_2CH_3}$. El H^+ se agrega al enlace C=C para dar el tipo bencilo más estable $Ph\overset{+}{C}HCH_2CH_3$. La reacción con el Br^- da el producto principal. El catión PhCHR tipo bencilo (como $CH_2{=}CHCH_2^+$) se puede estabilizar mediante la deslocalización de la + en las posiciones *op* del anillo:

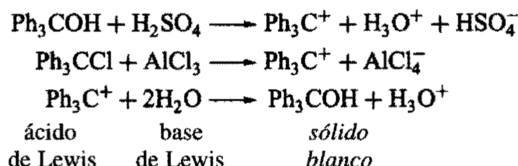


d) $\underline{PhCH_2CHBrCH_3}$ + $PhCHBrCH_2CH_3$. El Br· se agrega para dar el $Ph\dot{C}HCHBrCH_3$ tipo bencilo más estable, y no el $PhCHBr\dot{C}HCH_3$. Ya se ha estudiado la estabilidad de los radicales bencílicos libres.

e) $PhCHBrCHBrCH{=}CH_2$ + $\underline{PhCH{=}CHCHBrCHBr}$ + $PhCHBrCH{=}CHCH_2Br$. El principal producto es el alqueno conjugado que es más estable que los otros dos productos [*véase* el literal *a*)].

Problema 11.36 Explique las siguientes observaciones. *a*) Cuando el Ph_3COH (alcohol tritilo) reacciona con H_2SO_4 concentrado, o cuando el Ph_3CCl se trata con $AlCl_3$, se obtiene un color amarillo. Al agregar H_2O, el color desaparece y se forma un sólido blanco. *b*) Ph_3CCl se prepara mediante la reacción de Friedel-Crafts de benceno y CCl_4; no reacciona con más benceno para formar Ph_4C. *c*) Cuando el Ph_3CH se agrega a una solución de $NaNH_2$ en NH_3 líquido aparece una solución de color rojo profundo. El color desaparece al agregar agua. *d*) Cuando el Ph_3CCl reacciona con Zn en C_6H_6 aparece un color rojo. El O_2 descoloriza la solución. ◀

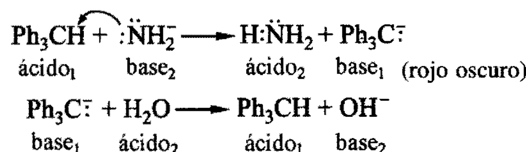
a) El color amarillo se atribuye al Ph_3C^+ estable, cuyo + está deslocalizado en las posiciones *op* de los tres anillos.



$$Ph_3COH + H_2SO_4 \longrightarrow Ph_3C^+ + H_3O^+ + HSO_4^-$$
$$Ph_3CCl + AlCl_3 \longrightarrow Ph_3C^+ + AlCl_4^-$$
$$\underset{\text{ácido de Lewis}}{Ph_3C^+} + \underset{\text{base de Lewis}}{2H_2O} \longrightarrow \underset{\textit{sólido blanco}}{Ph_3COH} + H_3O^+$$

b) Con $AlCl_3$, el Ph_3CCl forma una sal, $Ph_3C^+AlCl_4^-$, cuyo carbocatión es demasiado estable para reaccionar con el benceno. El Ph_3C^+ también puede tener un impedimento estérico demasiado alto para reaccionar más adelante.

c) La base fuerte $:\ddot{N}H_2^-$ remueve el H^+ del Ph_3CH para formar el carbanión $Ph_3C:^-$ estable, de color rojo-púrpura, el cual se descoloriza luego al aceptar el H^+ del H_2O ácido débil.

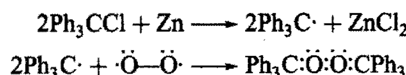


$$\underset{\text{ácido}_1}{Ph_3CH} + \underset{\text{base}_2}{:\ddot{N}H_2^-} \longrightarrow \underset{\text{ácido}_2}{H:\ddot{N}H_2} + \underset{\text{base}_1}{Ph_3C:^-} \text{ (rojo oscuro)}$$

$$\underset{\text{base}_1}{Ph_3C:^-} + \underset{\text{ácido}_2}{H_2O} \longrightarrow \underset{\text{ácido}_1}{Ph_3CH} + \underset{\text{base}_2}{OH^-}$$

El $Ph_3C:^-$ está estabilizado debido a que el – puede ser deslocalizado a las posiciones *op* de los tres anillos (como en el carbocatión y los radicales libres correspondientes).

d) El $Cl\cdot$ se remueve del Ph_3CCl mediante el Zn, para dar el radical $Ph_3C\cdot$ con color, que se descoloriza cuando forma el peróxido en presencia del O_2.

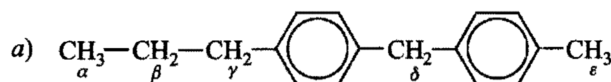


$$2Ph_3CCl + Zn \longrightarrow 2Ph_3C\cdot + ZnCl_2$$

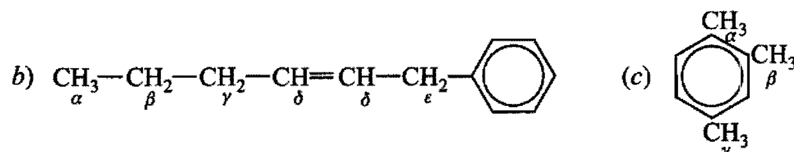
$$2Ph_3C\cdot + \cdot\ddot{O}{-}\ddot{O}\cdot \longrightarrow Ph_3C:\ddot{O}:\ddot{O}:CPh_3$$

Problema 11.37 En los siguientes hidrocarburos, los H del grupo alquilo están identificados con las letras griegas α, β, γ, etc. Asigne a cada letra un número arábigo, comenzando por 1 para el MENOR, en orden de facilidad *creciente* para la eliminación mediante un $Br\cdot$.

a)



b) *(c)*



◄

Véase la tabla 11-3.

Tabla 11-3

	α	β	γ	δ	ε
a)	1 (1°)	2 (2°)	4 (2°, bencílico)	5 (2°, dibencílico)	3 (1°, bencílico)
b)	2 (1°)	3 (2°)	4 (alílico)	1 (vinílico)	5 (alílico, bencílico)
c)	3 (*op* hacia los otros CH_3)	1(*mo* hacia los otros dos CH_3; con más impedimento)	2 (con menos impedimento estérico que β; *mp* hacia los otros dos CH_3)		

Problema 11.38 Utilice los signos + y – para pruebas positivas y negativas en la tabulación de reacciones químicas rápidas que se pueden usar para distinguir entre los siguientes compuestos: *a)* clorobenceno, cloruro de bencilo y cloruro de ciclohexilo; *b)* etilbenceno, estireno y fenilacetileno. ◄

Véanse la tablas 11-4 *a)* y 11-4 *b)*.

Tabla 11-4 a)

Reacciones	Clorobenceno	Cloruro de bencilo	Cloruro de ciclohexilo
La sulfonación de anillo es exotérmica	+	+	–
$AgNO_3$ alcohólico (forma AgCl, un precipitado blanco)	–	+ (muy rápido)*	+ (mucho más lento)*

*Ag^+ induce a una reacción S_N1; $Ph\overset{+}{C}H_2 > C_6H_{11}^+$.

Tabla 11-4 b)

Reacciones	Etilbenceno	Estireno	Fenilacetileno
Br_2 en CCl_4 (se descoloriza)	–	+	+
$Ag(NH_3)_2^+$ (forma un precipitado)	–	–	+

11.5 RESUMEN DE LA QUÍMICA DE ARENOS Y HALOGENUROS DE ARILO

PREPARACIÓN — *PROPIEDADES*

A. ALQUILBENCENOS

1. Alquilación directa







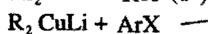






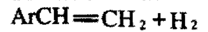
2. Unión o acoplamiento



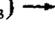


3. Reducción de cadena lateral













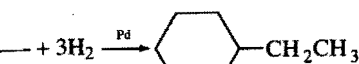
Pd; Zn/Hg, HCl → $ArCH_2CH_3$

1. Oxidación





2. Reducción

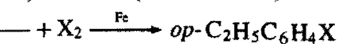


3. Sustitución

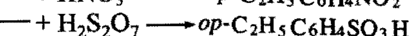
a) Cadena lateral (radical libre)



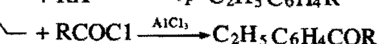
b) Anillo (electrofílica)







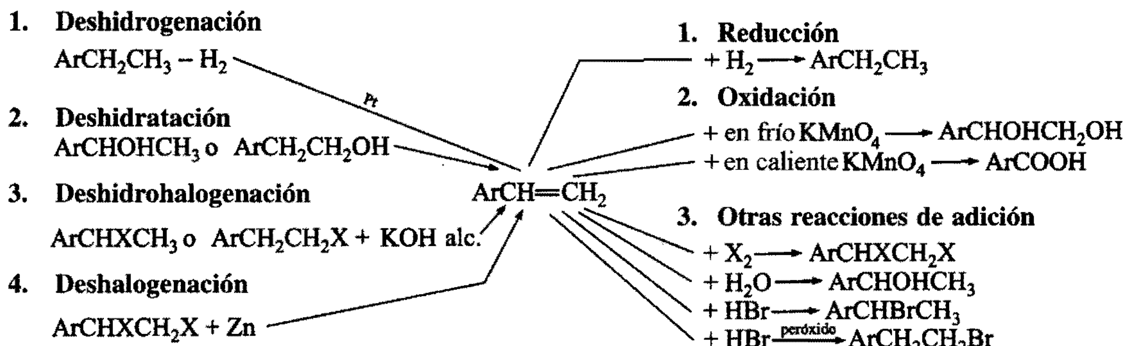




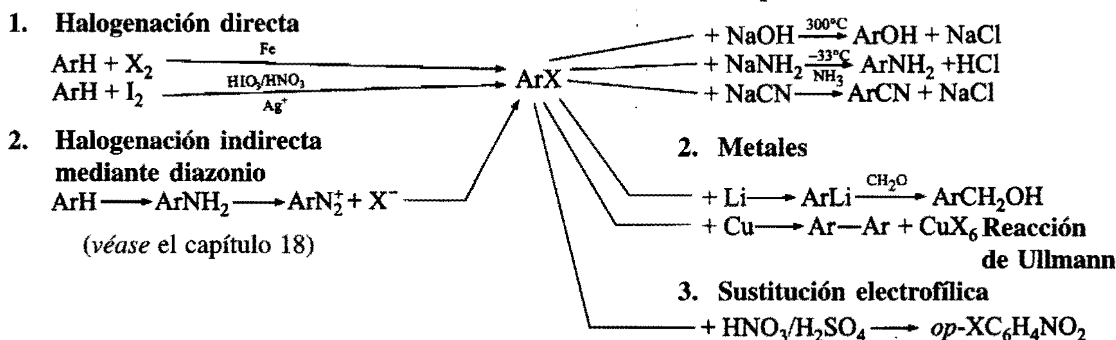
4. Dismutación



B. ALQUENILBENCENOS

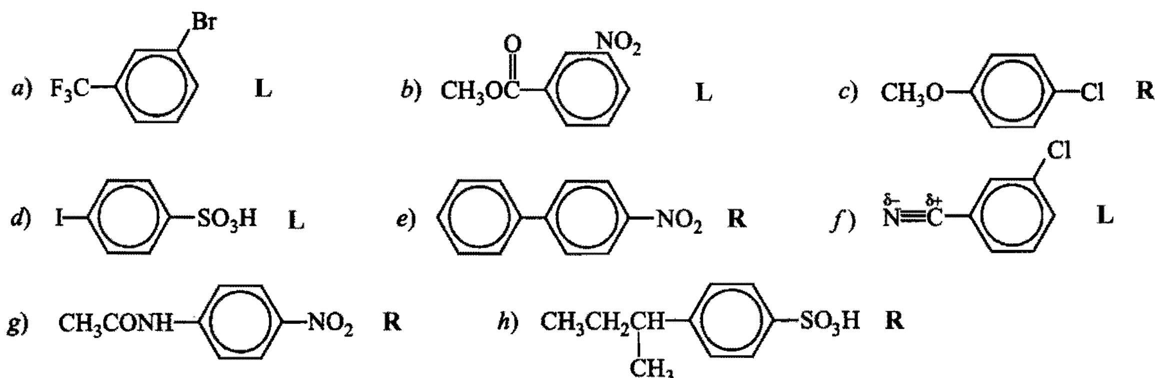


C. ARILHALOGENUROS



Problemas complementarios

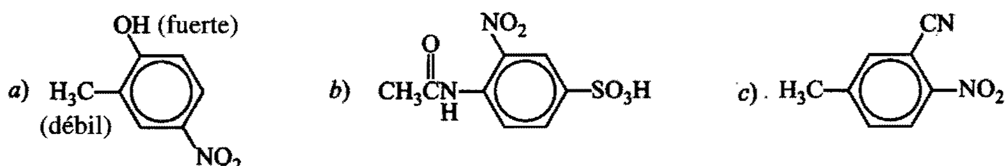
Problema 11.39 Escriba las fórmulas estructurales para los principales productos de monosustitución de las reacciones indicadas, a partir de los siguientes bencenos monosustituidos. Escriba **L** o **R**, según el caso, para identificar si la reacción es MÁS LENTA o MÁS RÁPIDA que con el benceno. *a*) Monobromación, $C_6H_5CF_3$; *b*) mononitración, $C_6H_5COOCH_3$; *c*) monocloración, $C_6H_5OCH_3$; *d*) monosulfonación, C_6H_5I; *e*) mononitración, $C_6H_5C_6H_5$; *f*) monocloración, C_6H_5CN; *g*) mononitración, $C_6H_5NHCOCH_3$; *h*) monosulfonación, $C_6H_5CH(CH_3)CH_2CH_3$. ◀



Problema 11.40 ¿Por qué el xileno se sulfonata con más facilidad? ◀

El *m*-xileno es más reactivo y se sulfonata en el C^4 porque sus grupos CH_3 se refuerzan entre sí [Regla 1; problema 11.16 *a*)].

Problema 11.41 Escriba las estructuras de los principales productos de la mononitración de *a*) *o*-cresol (*o*-metifenol), *b*) *p*-$CH_3CONHC_6H_4SO_3H$, *c*) *m*-cianotolueno (*m*-toluonitrilo). ◀



Problema 11.42 Numere a partir de 1 para el MENOR hasta 5 para el MAYOR, el valor de la reactividad relativa de la monobromación del anillo de los siguientes productos:

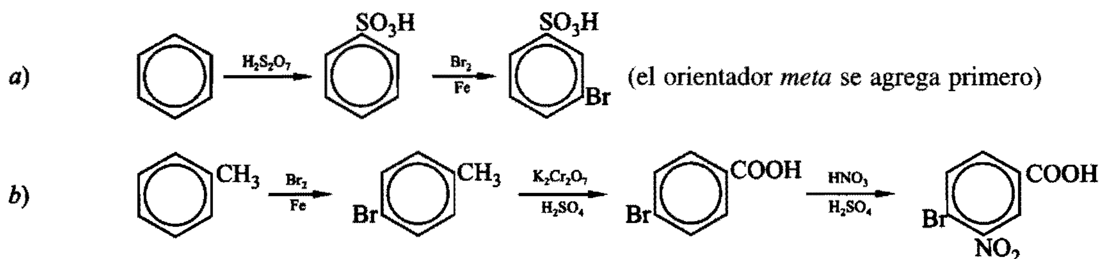
a) (I) $PhNH_2$, (II) $PhNH_3^+Cl^-$, (III) $PhNHCOCH_3$, (IV) PhCl, (V) $PhCOCH_3$.
b) (I) $PhCH_3$, (II) PhCOOH, (III) PhH, (IV) PhBr, (V) $PhNO_2$.
c) (I) *p*-xileno, (II) *p*-$C_6H_4(COOH)_2$, (III) PhMe, (IV) *p*-$CH_3C_6H_4COOH$, (V) *m*-xileno. ◀

Véase la tabla 11-5

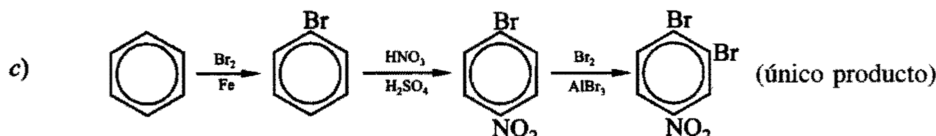
Tabla 11-5

	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
a)	5	1	4	3	2
b)	5	2	4	3	1
c)	4	1	3	2	5

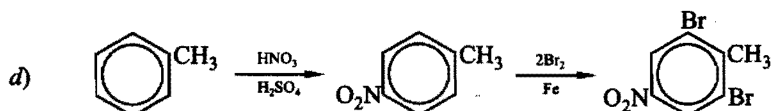
Problema 11.43 Utilice PhH, PhMe y cualquier otro reactivo alifático o inorgánico para preparar los siguientes compuestos con rendimientos razonables: *a*) ácido *m*-bromobencensulfónico; *b*) ácido 3-nitro-4-bromobenzoico; *c*) 3,4-dibromonitrobenceno; *d*) 2,6-dibromo-4-nitrotolueno. ◀



La nitración del *p*-$BrC_6H_4CH_3$ habría dado una mezcla aproximada 50-50 de los dos productos; el 2-nitro-4-bromotolueno no sería deseable. Cuando la oxidación precede a la nitración, se obtiene un rendimiento excelente del producto deseado.



La nitración seguida por la dibromación daría como producto principal el 2,5-dibromonitrobenceno (*véase* la Regla 2, anterior al problema 11.16).



Problema 11.44 Suministre las estructuras para los compuestos orgánicos desde (A) hasta (O).

a) $PhCH_2CH_2CH_3 + Br_2 \xrightarrow{uv} (A) \xrightarrow[alc.]{KOH} (B) \xrightarrow[\text{diluido en frío}]{KMnO_4} (C) \xrightarrow[\text{caliente}]{KMnO_4} (D)$

b) $PhBr + Mg \xrightarrow{Et_2O} (E) \xrightarrow{H_2C{=}CHCH_2Br} (F) \xrightarrow[\text{calor}]{KOH} (G) \xrightarrow{NBS} (H)$

c) $Ph{-}C{\equiv}CH + CH_3MgX \longrightarrow (I) \xrightarrow{ArCH_2Cl} (J) \xrightarrow{Li,\ NH_3} (K)$

d) $p\text{-}CH_3C_6H_4C{\equiv}CPh + H_2/Pt \longrightarrow (L) \xrightarrow{HBr} (M)$

e) $(Ph)(H)C{=}C(H)(CH_3)$ [Ph y CH_3 en trans] $+ Br_2(Fe) \longrightarrow (N) \xrightarrow[\text{peróxido}]{HBr} (O)$ ◀

a) (A) $PhCHBrCH_2CH_3$ (B) $PhCH{=}CHCH_3$ (C) $PhCHOHCHOHCH_3$
(D) $PhCOOH + CH_3COOH$

b) (E) $PhMgBr$ (F) $PhCH_2CH{=}CH_2$ (G) $PhCH{=}CHCH_3$ (el alqueno conjugado es más estable) (H) $PhCH{=}CHCH_2Br$

c) (I) $PhC{\equiv}CMgX(+CH_4)$ (J) $PhC{\equiv}CCH_2Ar$ (K) $(Ph)(H)C{=}C(H)(CH_2Ar)$ *(trans)*

d) (L) $(p\text{-}CH_3C_6H_4)(H)C{=}C(Ph)(H)$ *(cis)* (M) $p\text{-}CH_3C_6H_4CH(Br){-}CH_2Ph$

En (M), el H^+ se agrega para dar un R^+ más estable, el $p\text{-}CH_3C_6H_4\overset{+}{C}HCH_2Ph$ y no el $p\text{-}CH_3C_6H_4CH_2\overset{+}{C}HPh$ debido a la liberación de electrones por parte del $p\text{-}CH_3$.

e) (N) $(p\text{-}BrC_6H_4)(H)C{=}C(H)(CH_3)$ (O) $p\text{-}BrC_6H_4{-}CH_2{-}CH(Br)CH_3$

En (O), el Br· se agrega para dar un R· más estable, el $p\text{-}BrC_6H_4\dot{C}HCHBrCH_3$, que es bencílico.

Problema 11.45 Numere desde 1 para el MENOR hasta 3 para el MAYOR, los compuestos identificados con numerales romanos, en cuanto a su capacidad para mostrar la reactividad relativa en las reacciones señaladas.

a) Adición de HBr a (I) $PhCH{=}CH_2$, (II) $p\text{-}CH_3C_6H_4CH{=}CH_2$, (III) $p\text{-}O_2NC_6H_4CH{=}CH_2$.
b) Deshidratación de (I) $p\text{-}O_2NC_6H_4CHOHCH_3$, (II) $p\text{-}H_2NC_6H_4CHOHCH_3$, (III) $C_6H_5CHOHCH_3$.
c) Deshidratación de (I) $Ph{-}C(CH_3)(OH){-}CH_2CH_3$, (II) $Ph{-}CH(CH_3){-}CH_2OH$, (III) $PhCHOHCH_2CH_2CH_3$.
d) Solvólisis de (I) $C_6H_5CH_2Cl$, (II) $p\text{-}O_2NC_6H_4CH_2Cl$, (III) $p\text{-}CH_3OC_6H_4CH_2Cl$. ◀

Veáse la tabla 11-6.

Tabla 11-6

	I	II	III
a)	2	3 (p-Me estabiliza el R^+ bencílico)	1 (p-NO_2 desestabiliza el R^+ bencílico)
b)	1 (p-NO_2 desestabiliza el R^+ bencílico)	3 (p-NH_2 estabiliza el R^+ bencílico)	2
c)	3 (se obtiene R^+ bencílico 3°)	1 (se obtiene R^+ no bencílico 1°)	2 (se obtiene R^+ bencílico 2°)
d)	2	1 (p-NO_2 desestabiliza el R^+ bencílico)	3 (p-CH_3O estabiliza el R^+ bencílico)

Problema 11.46 Muestre las síntesis de los siguientes compuestos a partir del benceno, tolueno y otros reactivos inorgánicos o compuestos alifáticos que tengan más de tres C:

a) p-$BrC_6H_4CH_2Cl$ *b)* p-$BrC_6H_4CH{=}CH_2$ *c)* $Ph{-}C(CH_3)(OH){-}CH_3$,

d) p-$O_2NC_6H_4CH_2Ph$ *e)* Ph_2CHCH_3 ◀

a) $C_6H_5CH_3 \xrightarrow{Br_2,\ Fe} p\text{-}BrC_6H_4CH_3 \xrightarrow{Cl_2,\ uv} p\text{-}BrC_6H_4CH_2Cl$

b) $C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{C_2H_5Cl} C_6H_5CH_2CH_3 \xrightarrow[Fe]{Br_2} p\text{-}BrC_6H_4CH_2CH_3 \xrightarrow[uv]{Cl_2}$
$p\text{-}BrC_6H_4CHClCH_3 \xrightarrow[alc.]{KOH} p\text{-}BrC_6H_4CH{=}CH_2$

El enlace C=C tiene que introducirse mediante una reacción inducida por una base. Si se utiliza ácido, como en la deshidratación de un alcohol, el producto sufriría polimerización.

c) $PhH + (CH_3)_2CHCl \xrightarrow{AlCl_3} Ph{-}CH(CH_3)_2 \xrightarrow{NBS} Ph{-}C(Br)(CH_3)_2 \xrightarrow[(S_N1)]{H_2O} Ph{-}C(OH)(CH_3)_2$

d) $C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}O_2NC_6H_4CH_3 \xrightarrow[uv]{Cl_2} p\text{-}O_2NC_6H_4CH_2Cl \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} p\text{-}O_2NC_6H_4CH_2C_6H_5$

El $C_6H_5NO_2$ desactivado no se puede alquilatar con $PhCH_2Cl$.

e) $PhH \xrightarrow[AlCl_3]{C_2H_5Cl} PhCH_2CH_3 \xrightarrow{NBS} PhCHBrCH_3 \xrightarrow[Alc.]{KOH} PhCH{=}CH_2 \xrightarrow[HF]{PhH} Ph_2CHCH_3$

Problema 11.47 Deduzca las fórmulas estructurales de los siguientes arenos: *a)* (i) El compuesto A ($C_{16}H_{16}$) descoloriza al Br_2 en CCl_4 y a la solución acuosa de $KMnO_4$ en frío, y adiciona una cantidad equimolar de H_2. La oxidación con $KMnO_4$ caliente da un ácido dicarboxílico, el $C_6H_4(COOH)_2$, que sólo tiene un producto de sustitución monobromado. (ii) ¿Cuál es la característica estructural incierta? *b)* El areno B ($C_{10}H_{14}$) tiene cinco posibles derivados monobromados ($C_{10}H_{13}Br$). La oxidación vigorosa de B produce un compuesto ácido, el $C_8H_6O_4$, que tiene solamente un producto de sustitución mononitrado, el $C_8H_5O_4NO_2$. ◀

a) i) El compuesto A tiene un enlace C=C ya que adiciona una molecula de H_2. Los otros ocho grados de insaturación indican la presencia de dos anillos de benceno. Como el clivaje oxidativo da un ácido dicarboxílico, $C_6H_4(COOH)_2$, todos los anillos de benceno tienen que ser disustituidos. Dado que el $C_6H_4(COOH)_2$ sólo tiene un derivado monobromado, los COOH tienen que estar en posición *para* entre sí.

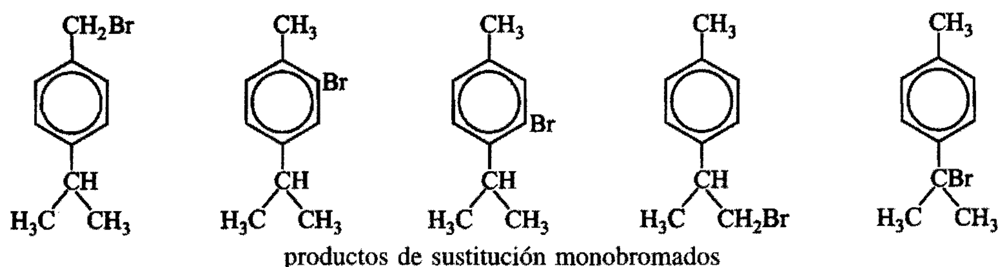
$p\text{-}CH_3C_6H_4{-}CH(Br){-}CH(Br){-}C_6H_4CH_3\text{-}p \xleftarrow{Br_2\ (CCl_4)}$ (A) $p\text{-}CH_3C_6H_4{-}CH{=}CH{-}C_6H_4CH_3\text{-}p \xrightarrow{H_2/Pt} p\text{-}CH_3C_6H_4{-}CH_2CH_2{-}C_6H_4CH_3\text{-}p$

(A) $\xrightarrow{KMnO_4} p\text{-}CH_3C_6H_4{-}CH(OH){-}CH(OH){-}C_6H_4CH_3\text{-}p$

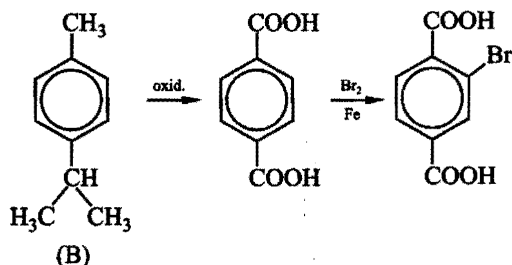
(A) $\xrightarrow{oxid.} p\text{-}HOOC{-}C_6H_4{-}COOH \xrightarrow[Fe]{Br_2} HOOC{-}C_6H_3(Br){-}COOH$

(ii) Puede ser *cis* o *trans*.

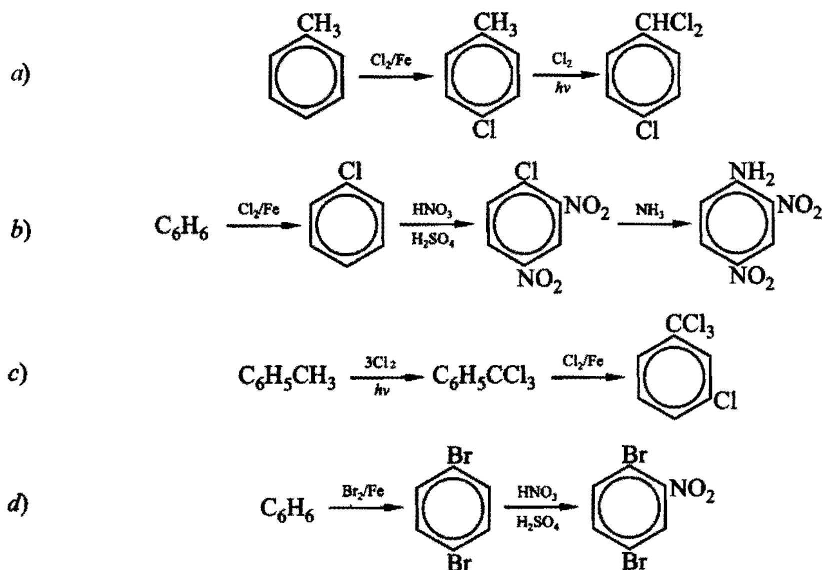
b) El $C_8H_6O_4$ tiene que ser un ácido dicarboxílico, $C_6H_4(COOH)_2$ y, en parte, como en *a*), tiene COOH en posición *para*. Por consiguiente, el compuesto B tiene que ser un p-dialquilbenceno.



productos de sustitución monobromados



Problema 11.48 Señale las síntesis prácticas de laboratorio a partir del benceno o el tolueno y cualquier reactivo inorgánico necesario de *a*) cloruro de *p*-clorobenzal; *b*) 2,4-dinitroanilina; *c*) *m*-clorobenzatricloruro; *d)* 2,5-dibromonitrobenceno. ◀



Problema 11.49 Numere a partir de 1 para el MENOR hasta 3 para el MAYOR, con el fin de mostrar la reactividad relativa de los compuestos con los reactivos indicados: *a*) $C_6H_5CH_2CH_2Br$ (I), $C_6H_5CHBrCH_3$ (II) y $C_6H_5CH{=}CHBr$ (III) con $AgNO_3$ alcohólico; *b*) CH_3CH_2Cl (I), $C_6H_5CH_2Cl$ (II) y C_6H_5Cl (III) con KCN; *c*) *m*-nitroclorobenceno (I), 2,4-dinitroclorobenceno (II) y *p*-nitroclorobenceno (III) con metóxido de sodio. ◀

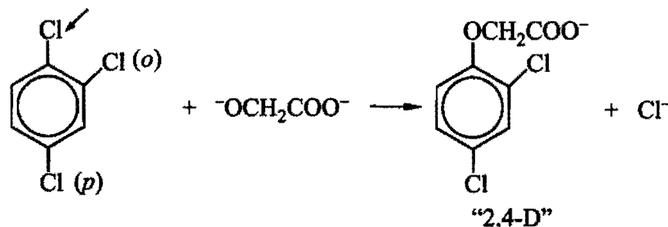
Véase la tabla 11-7.

Tabla 11.7

	I	II	III
a) Una reacción S_N1	2 (primario)	3 (bencílico)	1 (vinílico)
b) Una reacción S_N2	2 (primario)	3 (bencílico)	1 (arilo)
c) Un desplazamiento aromático nucleofílico	1 (*meta*)	3 (*o* y *p*)	2 (*para*)

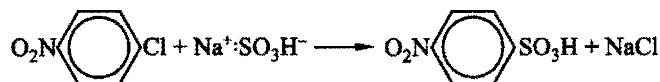
Problema 11.50 ¿Cuál Cl en el 1,2,4-triclorobenceno reacciona con $^{-}OCH_2COO^{-}$ para formar el herbicida "2,4-D"? Determine la estructura del "2,4-D". ◀

Los Cl retiran electrones y activan el anillo para el ataque nucleofílico. El Cl en C^1 es desplazado debido a su posición *orto* y *para* con respecto a los otros Cl.

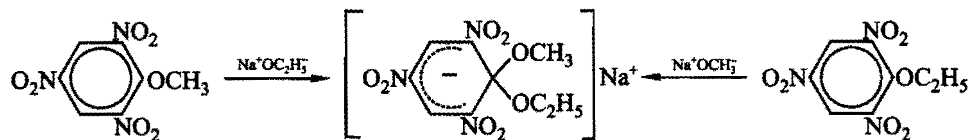


Problema 11.51 Explique estas observaciones: *a*) el ácido *p*-nitrobencensulfónico se forma a partir de la reacción del *p*-nitroclorobenceno con $NaHSO_3$, pero el ácido bencensulfónico no se puede formar a partir del clorobenceno mediante esta reacción. *b*) El 2,4,6-trinitroanisol con $NaOC_2H_5$ da el mismo producto que el 2,4,6-trinitrofenetol con $NaOCH_3$. ◀

a) La sustitución aromática nucleofílica ocurre con el *p*-nitroclorobenceno pero no con el clorobenceno, debido a que el NO_2 estabiliza el carbanión [problema 11.22 *a*)].



b) El producto es una sal de sodio formada mediante la adición de un alcóxido o alcoholato.



CAPÍTULO 12

Espectroscopia y estructura

12.1 INTRODUCCIÓN

Las propiedades espectrales se utilizan para determinar la estructura de moléculas e iones. De especial importancia son el ultravioleta (uv), el infrarrojo (ir), la resonancia magnética nuclear (rmn) y el espectro de masa (em). Los radicales libres se estudian mediante la resonancia del espín electrónico (ree).

Los diferentes tipos de energía molecular, como electrónica, de vibración y del espín nuclear, son cuantizados; es decir, que se permiten únicamente algunos estados de energía. La molécula puede ascender de su estado de energía más bajo (**estado fundamental**) a un nivel de energía más alto (**estado excitado**) mediante un fotón (quantum de energía) de radiación electromagnética en la longitud de onda correcta.

Región del espectro electromagnético	Tipo de excitación	Longitud de onda del fotón
Ultravioleta lejano (uv)	Electrónica	100–200 nm
Ultravioleta cercano (uv)	Electrónica	200–350 nm
Visible	Electrónica	350–800 nm
Rayos infrarrojos (ir)	Vibración molecular	1–300 μm
Radio	Espín (electrónico o nuclear)	1 m

(aumento de energía ↑)

La longitud de onda (λ) para el espectro de la luz ultravioleta se expresa en **nanómetros** (1 nm = 10^{-9} m); para los rayos infrarrojos, se utilizan los **micrómetros** (1 μm = 10^{-6} m). A menudo, las frecuencias (ν) en los rayos infrarrojos se especifican mediante el **número de onda**, $\bar{\nu}$, en donde $\bar{\nu} = 1/\lambda$; una unidad común para $\bar{\nu}$ es el **centímetro recíproco** (1 cm^{-1} = 100 m^{-1}). Las unidades básicas del SI para frecuencia y energía son el **hertz** (Hz) y el **joule** (J), respectivamente.

Problema 12.1 *a*) Calcule las frecuencias de la luz ultravioleta y roja si su longitud de onda es 400 y 750 nm, respectivamente. *b*) Calcule y compare la energía de sus fotones. ◀

a) La longitud de onda se sustituye en la ecuación $\nu = c/\lambda$, en donde c = velocidad de la luz = 3.0×10^8 m/s. Por consiguiente,

$$\text{Violeta:} \quad \nu = \frac{3.0 \times 10^8 \text{ m/s}}{400 \times 10^{-9} \text{ m}} = 7.5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 750 \text{ THz}$$

$$\text{Rojo:} \quad \nu = \frac{3.0 \times 10^8 \text{ m/s}}{750 \times 10^{-9} \text{ m}} = 4.0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} = 400 \text{ THz}$$

en donde 1 THz = 10^{12} Hz = 10^{12} s^{-1}. La luz violeta tiene la longitud de onda más corta y la frecuencia más alta.

b) Las frecuencias del literal *a*) se sustituyen en la ecuación $E = h\nu$, en donde $h = 6.624 \times 10^{-34}$ J· s (**constante de Planck**). Por tanto,

$$\text{Violeta:} \quad E = (6.624 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(7.5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) = 5.0 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{Rojo:} \quad E = (6.624 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(4.0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) = 2.7 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Los fotones de la luz violeta tienen más energía que los de la luz roja.

Problema 12.2 Exprese 10 micrómetros *a*) en centímetros, *b*) en angstroms (1 Å = 10^{-10} m), *c*) en nanómetros, *d*) como un número de onda. ◀

a) $10\,\mu\text{m} = (10 \times 10^{-6} \text{ m})\left(\dfrac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}}\right) = 10^{-3} \text{ cm}$

b) $10\,\mu\text{m} = (10 \times 10^{-6} \text{ m})\left(\dfrac{1 \text{ Å}}{10^{-10} \text{ m}}\right) = 10^{5} \text{ Å}$

c) $10\,\mu\text{m} = (10 \times 10^{-6} \text{ m})\left(\dfrac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}}\right) = 10^{4} \text{ nm}$

d) $\bar{\nu} = \dfrac{1}{10 \times 10^{-6} \text{ m}} = 10^5 \text{ m}^{-1} = (10^5 \text{ m}^{-1})\left(\dfrac{1 \text{ cm}^{-1}}{100 \text{ m}^{-1}}\right) = 10^3 \text{ cm}^{-1}$

En un espectrofotómetro típico, un compuesto disuelto se expone a la radiación electromagnética en un rango continuo en longitud de onda. La radiación que pasa a través de un amplio rango de longitudes de onda o que se absorbe, se registra en un papel contra la longitud de onda o el número de onda. Los picos de absorción se trazan como *mínimos* en espectroscopia *infrarroja*, y usualmente como *máximos* en espectroscopia *ultravioleta*.

A una longitud de onda determinada, la absorción sigue una ley exponencial de la forma

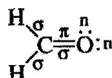
$$A = \varepsilon C l$$

en donde A ≡ **absorbancia** ≡ $-\log_{10}$ (fracción de la radiación incidente transmitida)
ε ≡ **coeficiente de extinción molar**, cm^2/mol
C ≡ concentración de la solución, mol/L (= mol/cm^3)
l ≡ espesor de la solución presentada a la radiación, cm

La longitud de onda de absorción máxima, λ_{max}, y la correspondiente ε_{max} son propiedades que identifican un compuesto. Normalmente, las unidades se omiten a partir de las especificaciones de ε.

12.2 ESPECTROSCOPIA VISIBLE Y ULTRAVIOLETA

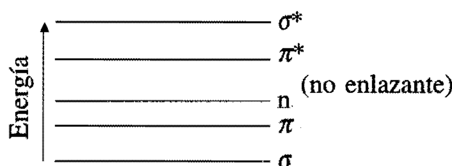
La luz ultravioleta y la luz visible hacen que un electrón se excite desde un orbital molecular de baja energía hasta un orbital molecular de más alta energía. Existen tres clases de electrones: los que se encuentran en los enlaces σ, los que están en los enlaces π y los electrones no compartidos, que se identifican con la letra n. Estas clases de electrones se ilustran en el formaldehído:



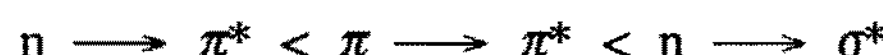
Al absorber energía, cualquiera de estos electrones puede entrar en estados de excitación, los cuales son σ^* o π^* antienlazantes. Todas las moléculas tienen orbitales σ y σ^*, pero solamente las que cuentan con orbitales π, tienen orbitales π^*.

Únicamente los estados de excitación $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y más rara vez $n \rightarrow \sigma^*$ ocurren cerca de las regiones de luz ultravioleta y luz visible, que son las regiones disponibles para los espectrofotómetros ordinarios. Las especies que absorben en la región visible son coloreadas, y el negro se observa cuando se absorbe toda la luz visible.

Problema 12.3 La energía relativa de varios estados electrónicos (OM) es:



Enumere las tres transiciones electrónicas detectables mediante espectrofotómetros uv en orden de ΔE creciente. ◀



$$n \longrightarrow \pi^* < \pi \longrightarrow \pi^* < n \longrightarrow \sigma^*$$

Problema 12.4 Liste todas las transiciones electrónicas posibles para *a)* CH_4, *b)* CH_3Cl, *c)* $H_2C = 0$. ◀

a) $\sigma \rightarrow \sigma^*$. *b)* $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$ (no hay orbitales moleculares π o π^*). *c)* $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$

Problema 12.5 El espectro uv de la acetona muestra dos picos de $\lambda_{max} = 280$ nm, $\varepsilon_{max} = 15$ y $\lambda_{max} = 190$, $\varepsilon_{max} = 100$. *a)* Identifique la transición electrónica para cada uno. *b)* ¿Cuál es más intenso? ◀

a) La longitud de onda más larga (280 nm) está asociada con la transición de energía más pequeña ($n \rightarrow \pi^*$); $\pi \rightarrow \pi^*$ ocurre a 190 nm.

b) $\pi \rightarrow \pi^*$ tienen la ε_{max} más grande y es el pico más intenso.

Problema 12.6 Establezca las conclusiones acerca de la relación de λ_{max} con la estructura de la molécula absorbente a partir de los siguientes valores de λ_{max} (en nm): etileno (170), 1,3-butadieno (217), 2,3-dimetil-1,3-butadieno (226), 1,3-ciclohexadieno (256) y 1,3,5-hexatrieno (274). ◀

1. La conjugación de enlaces π hace que las moléculas absorban a longitudes de onda más largas.
2. A medida que el número de enlaces π conjugados aumenta, λ_{max} aumenta.
3. Los polienos cíclicos absorben a longitudes de onda más largas que los polienos acíclicos.
4. La sustitución de grupos alquilo en C=C ocasiona un corrimiento hacia una longitud de onda más larga (**corrimiento hacia el rojo**).

Problema 12.7 Explique las siguientes variaciones en λ_{max} (nm) de CH_3X: X = Cl(173), Br(204) y I(258). ◀

La transición tiene que ser $n \rightarrow \sigma^*$ [problema 12.4 *b*)]. Al avanzar de Cl a Br y luego a I, los electrones n *a*) se encuentran en los niveles de energía principales más altos (los números cuánticos principales son 3, 4 y 5, respectivamente), *b*) están más alejados de la fuerza de atracción del núcleo, y *c*) se excitan con más facilidad. Por esto, la absorción ocurre λ_{max} progresivamente más alta, dado que se necesita menos energía.

Problema 12.8 Identifique los dos isómeros geométricos del estilbeno, $C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$, a partir de sus valores λ_{max}, 294 nm y 278 nm. ◀

El isómero *cis* con energía más alta tiene la longitud de onda más corta. La deformación estérica evita la coplanaridad total de los grupos *cis* fenilo, y se atenúa el efecto conjugado.

Problema 12.9 Las parejas de colores complementarios son: violeta-amarillo, azul-naranja y verde-rojo. Dados un polieno rojo, uno naranja y uno amarillo, ¿cuál de ellos es el más conjugado y cuál es el menos conjugado? ◀

El polieno naranja absorbe al *azul*, el rojo absorbe al *verde* y el amarillo absorbe al *violeta*. En este caso, el polieno más conjugado es el rojo y absorbe el color con la longitud de onda más larga, en este caso, el verde. El color violeta tiene la longitud de onda más corta y, por consiguiente, el polieno amarillo es el menos conjugado.

12.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La radiación infrarroja excita los estados de vibración moleculares cuantizados. En una molécula diatómica, por ejemplo H—H y H—Cl, los átomos vibran de una sola manera; cuando se mueven, a medida que se unen a un resorte helicoidal se acercan y alejan entre sí. Este modo se conoce como **estiramiento de enlace**. Moléculas triatómicas, como el CO_2 (O═C═O), poseen dos modos de estiramiento diferentes. En el **estiramiento simétrico**, los átomos de O se alejan del C al mismo tiempo. En el **estiramiento antisimétrico**, un O se acerca al C mientras que el otro O se aleja.

En el proceso de adición, las moléculas con más de dos átomos tienen además ángulos de enlace que cambian continuamente. Estos **modos de flexión** se presentan en la figura 12.1.

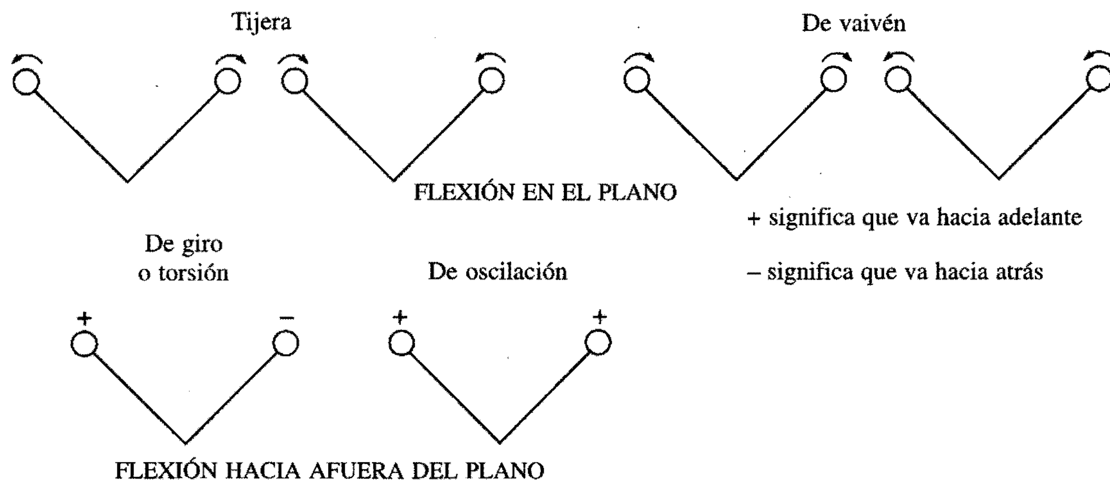


Fig. 12.1

En una molécula, los enlaces como O—H y los grupos de tres o más átomos, como NH_2 y CH_3, absorben la radiación ir en determinadas frecuencias para producir estados de estiramiento excitado cuantizado y flexión vibracional (*véanse* las tablas 12-1 y 12-2). Solamente las vibraciones que causan un cambio en el momento dipolar dan origen a una banda de absorción. Aunque la absorción sólo se afecta ligeramente por el ambiente molecular del enlace o del grupo, es posible determinar, a partir de pequeñas variaciones en las frecuencias de la banda, factores como el tamaño del anillo que contiene un grupo C═O o si el enlace C═O es parte de una cetona, un COCl o de un COOH. Una banda de absorción observada a una longitud de onda específica demuestra la identidad de un enlace o grupo de enlaces en particular, en una molécula. Por el contrario, la ausencia de una determinada banda en el espectro, usualmente descarta la presencia del enlace que la produciría.

Entre 42 y 24 THz (1400 y 800 cm^{-1}) existen muchos picos que son difíciles de interpretar. Sin embargo, este intervalo, llamado la **región de "huella dactilar"**, es útil para determinar si los compuestos son idénticos. (Virtualmente es imposible para dos compuestos orgánicos diferentes tener el mismo espectro ir, debido al gran número de picos en el espectro.)

Problema 12.10 ¿Cómo afectan los siguientes factores las frecuencias de absorción? Utilice los datos de las tablas 12-1 y 12-2; *a*) para el estiramiento del enlace C—H, los orbitales híbridos utilizados por el C. *b*) Fuerza del enlace;

Tabla 12-1. Picos de absorción infrarroja (principalmente estiramiento)

$\bar{\nu}$, cm^{-1}	Intensidad*	Estructura
1050-1400	(f)	C—O (en éteres, alcoholes y ésteres)
1150-1360	(f)	SO_2 (en derivados de ácido sulfónico)
1315-1475	(m-f)	C—H (en alcanos)
1340, 1500	(f)	NO_2
1450-1600	(f)	C═C enlace en el anillo aromático (usualmente muestra varios picos)
1620-1680	(m)	C═C
1630-1690	(f)	C═O (en amidas O═C—N)
1690-1750	(f)	C═O (en compuestos carbonilo y ésteres)
1700-1725	(f)	OH C═O (en ácidos carboxílicos)
1770-1820	(f)	Cl C═O (en cloruros ácidos)
2100-2200	(m)	C≡C
2210-2260	(m)	C≡N
2500	(d)	S—H
2700-2800	(d)	C—H (del grupo aldehído)
2500-3000	(f)(ma)†	O—H en COOH
3000-3100	(m)	C—H (C es parte del anillo aromático)
3300	(f)	C—H (C es acetilénico)
3020-3080	(m)	C—H (C es etilénico)
2800-3000	(m-f)	C—H (en alcanos)
3300-3500	(m)	N—H (en aminas y amidas)
3200-3600	(f, a)†	O—H (en ROH y en ArOH con enlace de H)
3600-3650	(f)	O—H
2100	(f)	O—D

* Intensidades: (f) = fuerte; (m) = media; (d) = débil; (a) = amplia; (ma) = muy amplia.
† Los picos de enlaces de H intermoleculares son agudos, no anchos.

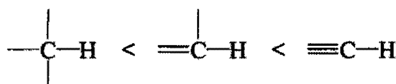
Tabla 12-2 Frecuencias de flexión (cm^{-1}) de los hidrocarburos*

Alcanos	CH_3 1420–1470 1375	$=CH_2$ 1430–1470	$CH(CH_3)_2$ Doblete con igual intensidad en 1370, 1385; también 1170	$C(CH_3)_3$ Doblete a 1370 (fuerte) 1395 (moderado)
Alquenos fuera del plano	$RCH{=}CH_2$ 910–920 990–1000	$R_2C{=}CH_2$ 880–900	$RCH{=}CHR$ *cis* 675–730 (variable) *trans* 965–975	
Enlace aromático C—H fuera del plano	Monosustituido 690–710 730–770		Disustituido *orto* 735–770 · *meta* 690–710, 750–810 · *para* 810–840	

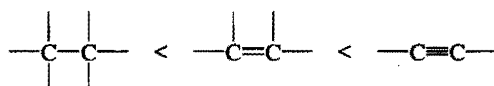
*La mayoría de los picos son de medios a fuertes o fuertes.

es decir, cambio en la multiplicidad del enlace. *c*) Cambio en la masa de uno de los átomos enlazados; por ejemplo, O—H frente a O—D. *d*) Estiramiento frente a flexión. *e*) Enlaces del H del grupo OH. ◀

a) Cuanto más carácter *s* haya en el enlace C—H, tanto más rígido es el enlace y más alta la frecuencia:



b) Las frecuencias de estiramiento van paralelas a la fuerza del enlace. Debido a que esta última aumenta con el número de enlaces entre dos átomos dados, las frecuencias de absorción aumentan con la multiplicidad del enlace:

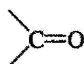


c) Las frecuencias están inversamente relacionadas con las masas de los átomos enlazados. Por consiguiente, cambiar el H más liviano por el D más pesado ocasiona una disminución en la frecuencia de estiramiento.
d) La mayoría de las frecuencias de estiramiento en la tabla 12-1 son más altas que las frecuencias de flexión en la tabla 12-2.
e) El enlace de H produce un corrimiento hacia frecuencias más bajas ($3600\ cm^{-1} \rightarrow 3300\ cm^{-1}$). La banda también se vuelve más ancha y menos intensa.

Problema 12.11 Identifique los picos marcados con números romanos en la figura 12-2, el espectro del acetato de etilo, $CH_3COCH_2CH_3$ ◀



Los valles profundos representan una transmisión mínima y son, por consiguiente, "picos" o bandas de absorción. Alrededor de 2800 cm^{-1}, el pico I se debe al estiramiento del enlace H—C_{sp3}. El pico en 1700 cm^{-1}, el II, se debe al estiramiento del



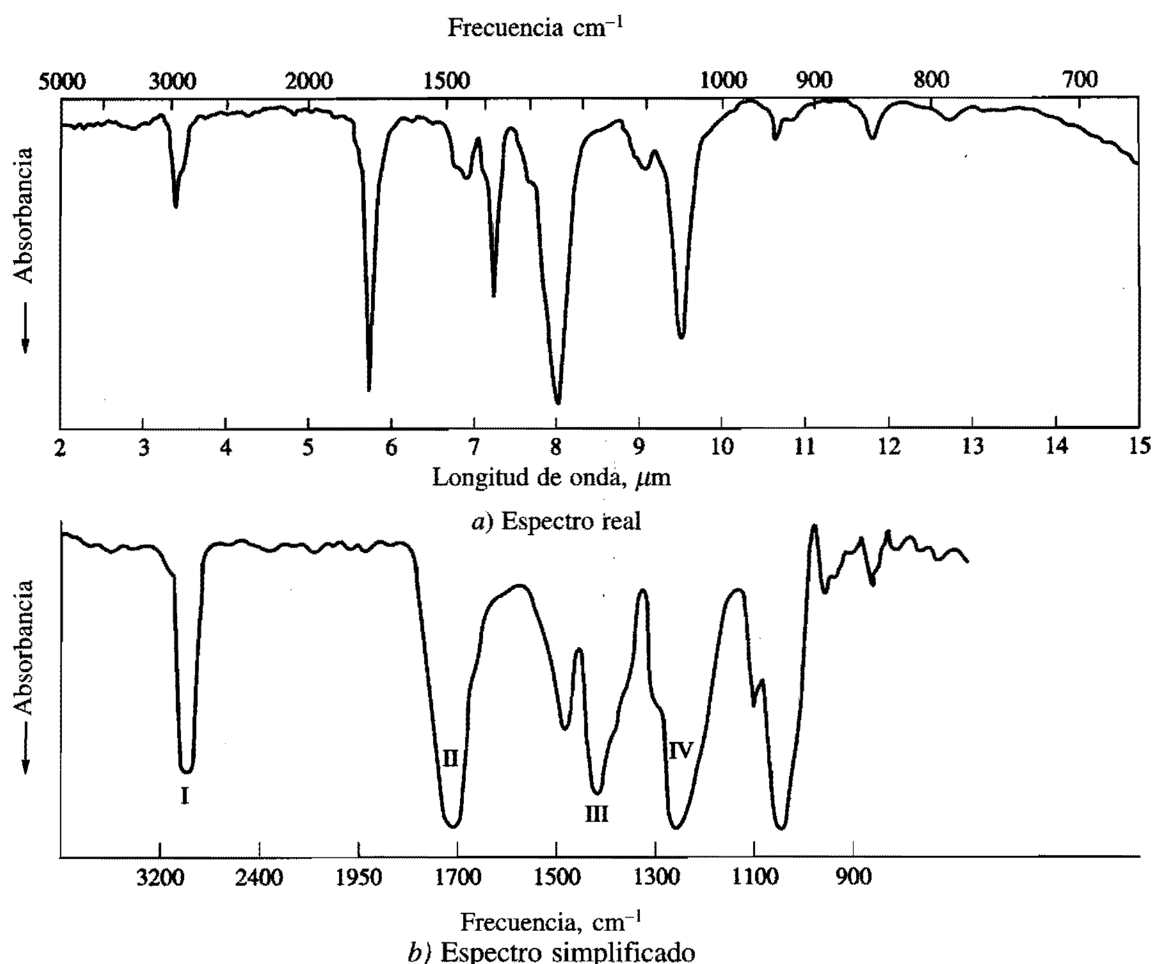


Fig. 12-2

grupo. Las dos bandas entre 1400 cm^{-1} y 1500 cm^{-1}, III, de nuevo se deben a los enlaces C—H. A 1250 cm^{-1} se encuentra el pico IV, producto del estiramiento del enlace C—O. (Resulta en extremo difícil y poco práctico tratar de lograr una interpretación de cada banda en el espectro.)

Problema 12.12 ¿Cuáles de los siguientes modos de vibración no presentan ninguna banda de absorción ir? *a*) Estiramiento simétrico del grupo CO_2, *b*) estiramiento antisimétrico del grupo CO_2, *c*) estiramiento simétrico del enlace O═C═S, *d*) estiramiento del enlace C═C en el *o*-xileno, *e*) estiramiento del enlace C═C en el *p*-xileno, y *f*) estiramiento del enlace C═C en el *p*-bromotolueno. ◀

Las vibraciones que no dan como resultado un cambio en el momento dipolar, no presentan ninguna banda. En este caso son *a*) y *e*), porque son simétricas con respecto al eje de los enlaces con estiramiento.

12.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) (DE PROTÓN, RMP)

ORIGEN DEL ESPECTRO

Los núcleos con un número impar de protones o de neutrones tienen momentos magnéticos permanentes y estados nucleares cuantizados en los espines. Por ejemplo, un H en una molécula tiene dos estados con

igual energía en los espines nucleares, a los cuales se asignan los números cuánticos $+\frac{1}{2}$ (↑) y $-\frac{1}{2}$ (↓) [figura 12-3 *a*)]. Cuando se pone un compuesto en un campo magnético, sus H alinean sus propios campos bien sea *con* o *contra* el campo magnético aplicado, H_0, dando origen a dos estados de energía separados, como se muestra en la figura 12-3 *b*). En el estado de energía más alta, E_2, los campos están alineados uno *contra* otro; en el estado de energía más baja, E_1, están alineados uno *con* otro. La diferencia de energía entre los dos estados, que es directamente proporcional a H_0, corresponde a una frecuencia de ondas de radio. Por esta razón, los fotones de radiofrecuencia pueden "hacer oscilar" los núcleos de H desde estados de energía más bajos hasta estados de energía más altos reversando su espín en el proceso. Cuando se presenta este cambio de espín, se dice que el núcleo (un protón, en el caso del H) está en **resonancia** con la radiación aplicada, de donde surge el nombre de espectroscopia de **resonancia magnética nuclear (rmn)**. Cuando se aplica para diagnósticos médicos, esta técnica se denomina **imagen de resonancia magnética (irm)**.

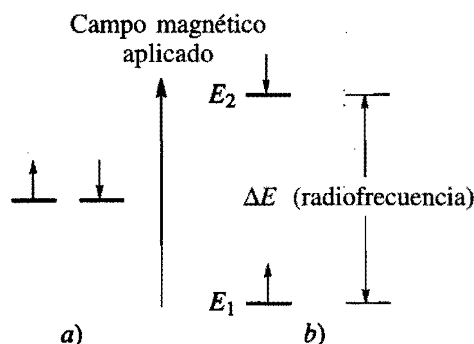


Fig. 12-3

En la práctica, es más fácil y económico fijar la radiofrecuencia y variar lentamente la intensidad del campo magnético. Cuando se alcanza el valor H_0 que permite que el protón absorba el fotón de radio y produzca la resonancia del espín, en la hoja de papel graduado se traza una **señal** (pico). Cuando las ondas de radio se retiran, el núcleo excitado regresa rápidamente al estado de espín con energía más baja. La misma muestra se puede usar para obtener un espectro repetido. El compuesto de la muestra se disuelve en un solvente libre de protones como el CCl_4 o un solvente deuterado como el $DCCl_3$. (Aunque el D tiene rmn activa, no absorbe energía en el intervalo de frecuencia en que lo hace el H y, por consiguiente, no interfiere con el espectro de protones.) La solución se pone en un tubo delgado y largo que gira en el campo magnético de manera que todas las moléculas del compuesto sienten la misma intensidad del campo magnético en cualquier instante dado.

Problema 12.13 ¿Cuáles de los siguientes átomos no presentan resonancia magnética nuclear? ^{12}C, ^{16}O, ^{14}N, ^{15}N, ^{2}H, ^{19}F, ^{31}P, ^{13}C y ^{32}S. ◀

Los átomos con números impares de protones y/o neutrones tienen rmn activa. Los átomos inactivos son $^{12}C(6p, 6n)$, $^{16}O(8p, 8n)$ y $^{32}S(16p, 16n)$. Para detectar la actividad de la rmn en los átomos diferentes al ^{1}H, se debe modificar el espectrómetro de la rmn. El espectrómetro común selecciona el intervalo de la frecuencia de onda de radio que excita solamente a ^{1}H.

CORRIMIENTO QUÍMICO

La espectroscopia de rmn es útil porque no todos los H cambian el espín en el mismo campo magnético aplicado, porque la energía absorbida depende del ambiente del enlace del H. El campo magnético que experimenta un H, no necesariamente es el que genera el magneto, porque los electrones del enlace unidos al H y los electrones cercanos a los enlaces π *inducen* sus propios campos magnéticos. Este efecto inducido, H^*, protege parcialmente el protón a partir del H_0 aplicado. El campo que "siente" el protón, el **campo efectivo**, es $H_0 - H^*$.

El espectrograma típico de la rmn, figura 12-4, se produce mediante la aplicación de un campo externo H_0 que *disminuye muy lentamente* en el tiempo. Lo primero que aparece son las señales de los protones más **campo arriba** o alto (más protegidos) cuanto mayor sea la protección, más pequeño es el campo efectivo de los protones y, por tanto, más baja es la frecuencia de las señales. A medida que se mueve **campo abajo** (disminuye la protección), el H_0 permanece esencialmente constante; de ese modo, las demás señales de los protones aparecen en el orden en que disminuye la protección (aumentado el campo efectivo, aumenta la frecuencia).

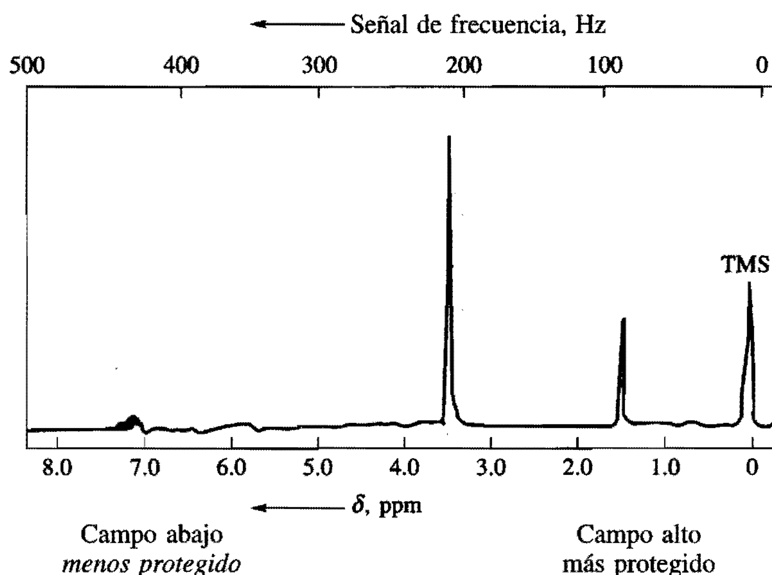


Fig. 12-4

El desplazamiento de una señal desde la posición hipotética de máxima protección se conoce como su **corrimiento químico**, se identifica con la letra δ (delta) y se mide en partes por millón (ppm). Como se indica en la figura 12-4, el cero de la escala δ se ubica, convencionalmente, en la señal producida por los H del tetrametilsilano (TMS), $(CH_3)_4Si$. Este compuesto sirve porque, por lo común, su señal de H aparece aislada en la región extrema campo arriba o campo alto. Las claves de la estructura de un compuesto desconocido se pueden obtener comparando los corrimientos químicos de su espectro hacia los valores δ en tabulaciones como las que se muestran en la tabla 12-3.

Algunas generalizaciones con respecto a la estructura molecular y el corrimiento químico de la rmn en el protón de ^1H (rmp) son:

1. Los átomos electronegativos, como N, O y X, reducen la protección de los H y causan corrimientos hacia la región de campo abajo. El alcance de la disminución de la protección es directamente proporcional a la electronegatividad del átomo y su proximidad al H. La influencia de la electronegatividad se ilustra con los halogenuros de metilo, MeX.

δ, ppm	4.3	3.1	2.7	2.2
X	F	Cl	Br	I

2. Los H unidos a los C mediante enlaces π están menos protegidos que aquellos de los alcanos. El orden de los valores δ es

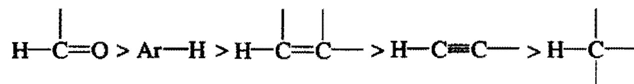
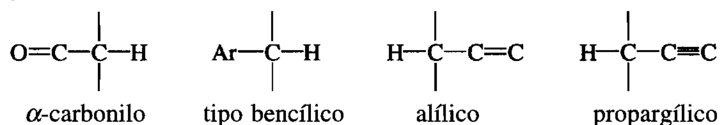


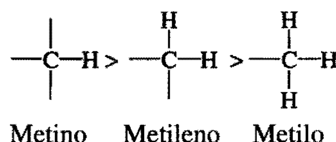
Tabla 12-3. Corrimientos químicos de los protones

δ, ppm	Carácter del protón subrayado
0.2	Ciclopropano: ▷—$\underline{H}$
0.9	Primario: R—C$\underline{H}_3$
1.3	Secundario: $R_2C\underline{H}_2$
1.5	Terciario: R_3—C$\underline{H}$
1.7	Alílico: —C=C—C$\underline{H}_3$
2.0–4.0	Yoduro: α H I—C—$\underline{H}$
2.2–2.0	Éster (II): α H a C=O $\underline{H}$—C—C(=O)OR
2.6–2.0	Ácido carboxílico α H $\underline{H}$—C—C(=O)OH
2.7–2.0	Carbonilo: α H —C(=O)—C—$\underline{H}$
3–2	Acetilénico: —C≡C—$\underline{H}$
3–2.2	Bencílico: C_6H_5—C—$\underline{H}$
3.3–4.0	Éter: α H R—O—C—$\underline{H}$
4–2.5	Bromuro: Br—C—$\underline{H}$
4–3	Cloruro: Cl—C—$\underline{H}$
4–3.4	Alcohol: HO—C—$\underline{H}$
4–4.5	Fluoruro: F—C—$\underline{H}$
4.1–3.7	Éster (I): H α a alquilo O R—C(=O)—O—C—$\underline{H}$
5.0–1.0	Amina R—N$\underline{H}_2$
5.5–1.0	Hidróxilo RO—$\underline{H}$
5.9–4.6	Olefínico —C=C—$\underline{H}$
8.5–6.0	Aromático C_6H_5—$\underline{H}$ (Ar—$\underline{H}$)
10.0–9.0	Aldehído —C(=O)—$\underline{H}$
12.0–10.5	Carboxilo R—C(=O)—O—$\underline{H}$
12.0–4.0	Fenólico C_6H_5—C—$\underline{H}$
15.0–17.0	Enólico —C=C—O—$\underline{H}$

3. Ar, C=O, C=C y C≡C son grupos que atraen electrones por inducción y hacen que el C descienda de un H a un C adyacente, como en



4. Para los grupos alquilo en ambientes similares, la protección aumenta con la cantidad de H en el C. El orden de los valores δ es:



5. Los átomos electropositivos como el Si, protegen a los H; de ahí la propiedad de referencia del TMS.

6. Los H unidos a un anillo de ciclopropano, y los que se encuentran situados en la nube π de un sistema aromático, están fuertemente protegidos. Algunos pueden tener valores δ negativos.

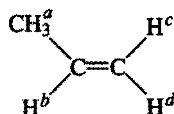
7. Los H que participan en un puente de H, por ejemplo, OH y NH, exhiben valores δ variables dentro de un amplio intervalo, dependiendo principalmente de la concentración de las muestras. El enlace de H disminuye la protección. De ahí que en un solvente que no tenga puente de H, la señal del grupo OH para el ROH (o la señal del grupo NH para el RNH_2) queda desprotegida (se mueve hacia el campo abajo) cuando la muestra es concentrada porque el enlace de H se refuerza; este se acompaña por el intercambio de H entre las moléculas de ROH, que producen un ensanchamiento de las señales.

Problema 12.14 Utilice la tabla 12-3 para asignar valores δ aproximados para el corrimiento químico de cada tipo de H en *a)* $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$, *b)* $(CH_3)_2C{=}O$, *c)* benceno, *d)* $O{=}CH{-}CH{=}O$ ◀

a) 1.7 ppm, *b)* 2.3 ppm, *c)* 7.2 ppm, *d)* 9.5 ppm.

Problema 12.15 Dé los números de las clase de H presentes en *a)* CH_3CH_3, *b)* $CH_3CH_2CH_3$, *c)* $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$, *d)* $H_2C{=}CH_2$; *e)* $CH_3CH{=}CH_2$, *f)* $C_6H_5NO_2$, *g)* $C_6H_5CH_3$. ◀

a) *Uno* (todos equivalentes).
b) *Dos*: $CH_3^aCH_2^bCH_3^a$.
c) *Cuatro:* $(CH_3^a)_2CH^bCH_2^cCH_3^d$.
d) *Uno* (todos equivalentes).
e) *Cuatro:*



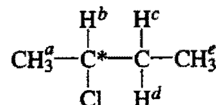
Los H del grupo $=CH_2$ no son equivalentes dado que uno está en posición *cis* con respecto al CH_3 y el otro está en posición *trans*. El reemplazo de H^c por X da el diastereómero *cis*. El reemplazo de H^d da el diastereómero *trans*.

f) *Tres*: dos *orto*, dos *meta* y uno *para*.
g) Teóricamente, hay tres clases de H aromáticos como en *f)*. En realidad, los H del anillo se ven poco afectados por los grupos alquilo y son equivalentes. Existen dos clases: $C_6H_5^aCH_3^b$.

Problema 12.16 ¿Cuántas clases de H equivalentes hay en los siguientes compuestos?

a) $CH_3CHClCH_2CH_3$ *b)* p-$CH_3CH_2{-}C_6H_4{-}CH_2CH_3$ *c)* $Br_2CHCH_2CH_2CH_2Br$ ◀

a) *Cinco*, como se muestra en la figura:



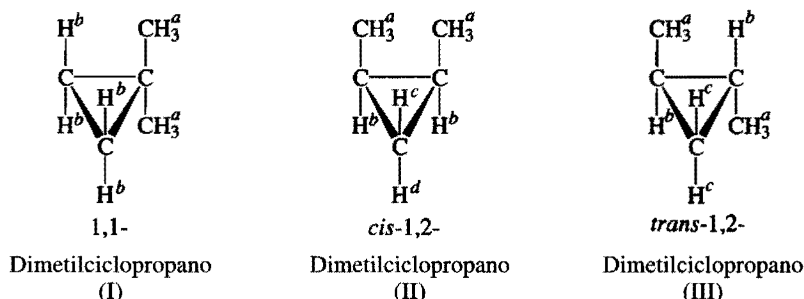
Los dos H del grupo CH_2 *no* son equivalentes debido a la presencia de un C quiral. Reemplazar H^c y H^d por separado por medio de X produce dos diastereómeros; H^c y H^d son H diastereoméricos.

b) *Tres*: los cuatro H aromáticos son equivalentes, como lo son los seis en los dos grupos CH_3 y los cuatro en los grupos CH_2.

c) *Cuatro*: $Br_2CH^aCH_2^bCH_2^cCH_2^dBr$.

Problema 12.17 ¿Cuántas clases de H existen en los isómeros del dimetilciclopropano? ◀

El dimetilciclopropano tiene tres isómeros, que se muestran con H marcados para señalar diferencias y equivalencias.



En II, H^c y H^d son diferentes, ya que H^c es *cis* para los grupos CH_3, y H^d es *trans*. En III, los H del grupo CH_2 son equivalentes; todos están en posición *cis* y *trans* con respecto a un CH_3.

ÁREAS DE PICO RELATIVAS; CONTEO DE H

El área que se encuentra bajo un signo gráfico es directamente proporcional al número de H equivalentes que dan la señal. Por ejemplo, el compuesto $C_6H_5^aCH_2^b(C_3^c)_3$ tiene cinco protones aromáticos *a*), dos protones bencílicos *b*) y nueve protones equivalente en el grupo CH_3 *c*). Su espectro de la rmn muestra tres picos para las tres clases distintas de H, las cuales aparecen en: *a*) $\delta = 7.1$ ppm (H aromático), *b*) $\delta = 2.2$ ppm (H bencílico), *c*) $\delta = 0.9$ ppm (H 1°). Las áreas relativas ubicadas bajo estos picos son: *a*:*b*:*c* = 5:2:9. El instrumento para medir la rmn integra las áreas como sigue: cuando no se presenta señal, traza una línea horizontal. Cuando se registra una señal, la línea se torna ascendente y luego desciende cuando la señal acaba. La distancia relativa de nivel a nivel (*plateau*) da como resultado el área relativa. *Véase* la figura 12-10 del espectro típico de la rmn que muestra la integración.

Problema 12.18 *a)* Sugiera una estructura para un compuesto C_9H_{12} que muestre las señales de rmn de baja resolución en los valores δ de 7.1, 2.2, 1.5 y 0.9 ppm, *b)* dé las áreas relativas de la señal para el compuesto. ◀

a) El valor de 7.1 ppm indica que los H están en un anillo de benceno. La fórmula muestra tres C más, los cuales podrían estar unidos al anillo que se muestra abajo (suponiendo que, dado que este es un alquilbenceno, todos los H aromáticos son equivalentes):

1) Tres grupos de CH_3 en el trimetilbenceno, $(CH_3^a)_3C_6H_3^b$
2) Un grupo de CH_3 y uno de CH_2CH_3 en $CH_3^aC_6H_4^b\ CH_2^cCH_3^d$
3) Un grupo de $CH_2CH_2CH_3$ en $C_6H_5^aCH_2^bCH_2^cCH_3^d$
4) Un grupo de $CH(CH_3)_2$ en $C_6H_5^aCH^b(CH_3^c)_2$

Los compuestos 1) y 4) se pueden eliminar porque darían dos y tres señales, respectivamente, en lugar de las cuatro señales observadas. Aunque el compuesto 2) tiene cuatro señales, H^a y H^c son H bencílicos diferentes y el compuesto debe tener dos señales en la región entre 3.0 y 2.2 ppm y no la señal única observada. Por tanto, 2) se puede eliminar. Únicamente 3) puede dar las cuatro señales observadas con los corrimientos químicos apropiados.

b) 5 : 2 : 2 : 3.

Problema 12.19 ¿Qué clase de compuesto C_7H_8O tiene señales de rmn en $\delta = 7.3$, 4.4 y 3.7 ppm, con áreas relativas 7 : 2.9 : 1.4, respectivamente? ◀

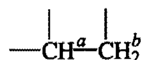
Las áreas relativas de las tres clases diferentes de H se convierten en 5 : 2 : 1 al dividir por 1.4. Es decir, cinco H contribuyen al valor $\delta = 7.3$, dos H al valor $\delta = 4.4$ y un H al valor $\delta = 3.7$, para un total de ocho H, lo que es consistente con la fórmula. Los cinco H en $\delta = 7.2$ son aromáticos, indicando que el compuesto es C_6H_5. La parte restante de la fórmula incluye al grupo CH_2OH. El H en el valor $\delta = 3.7$ es parte del grupo OH. Los dos H en $\delta =$ 4.4. son bencílicos y alfa con respecto al grupo OH. El compuesto es el $C_6H_5CH_2OH$, el alcohol bencílico.

Problema 12.20 El espectro rmp (resonancia magnética del protón) del $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ muestra corrimientos químicos de 3.4 ppm y 3.2 ppm, con áreas pico correspondientes en la proporción de 2 : 3. ¿Son estos números consistentes con la estructura dada? ◀

Sí. Como los CH_3 y los CH_2 son equivalentes, sólo aparecen dos señales. Ambas se desplazan hacia abajo mediante el O, la señal del CH_2 más que la señal del CH_3. La integración suministra la relación correcta 2 : 3 = 4 : 6, los números reales de los H que generan las señales.

DESDOBLAMIENTO DE PICOS, ACOPLAMIENTO ESPÍN-ESPÍN

Debido a la **unión espín con espín**, la mayor parte del espectro de rmn no muestra picos simples sino *grupos de picos* que tienden a reunirse alrededor de ciertos valores δ. Para ver cómo surge esta unión se examina el fragmento molecular

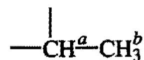


presente en un número muy grande de moléculas similares. La señal para H^b se cambia ligeramente campo arriba o campo abajo, dependiendo de si el espín del H^a está alineado en contra o en dirección al campo aplicado. Como casi la mitad de las moléculas de H^a giran en sentido ↑ y la mitad en sentido ↓, H^b da lugar a un doblete y no a un singulete. El efecto es recíproco: los dos H^b separan la señal de H^a. Existen cuatro estados de espines aproximadamente con igual probabilidad para los dos H^b:

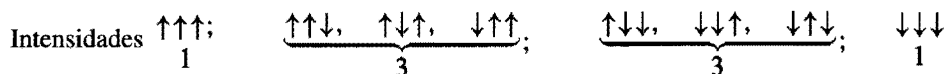


Debido a que en el medio los dos estados de espines tienen el mismo efecto, la señal de H^a se divide en un triplete con intensidades relativas de 1 : 2 : 1.

En el fragmento molecular



los tres H^b producen un *doblete*, debido al efecto del único H^a. Sin embargo, el H^a produce un *cuarteto*, a causa de los efectos de los tres H^b, los cuales pueden estar girando como sigue:

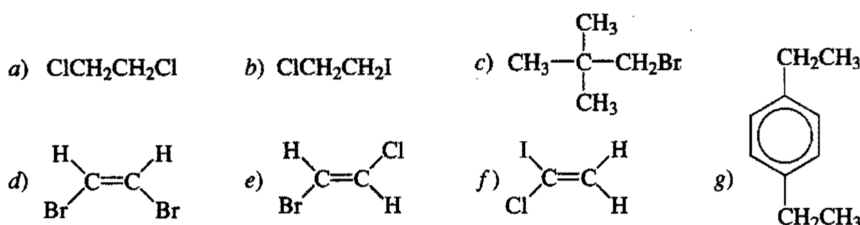


El cuarteto completo se integra para formar un H.

Usualmente, pero no siempre, la unión espín con espín ocurre entre H *no equivalentes* sobre átomos adyacentes.

En general, si *n* H equivalentes están afectando el pico de los H de un C adyacente, el pico se divide en $n + 1$ picos. Un multiplete simétrico es una condición ideal y no siempre se observa en la práctica.

Problema 12.21 ¿En cuáles de las siguientes moléculas se presenta la unión espín con espín? Si se observa el desdoblamiento, indique la multiplicidad de cada clase de H.

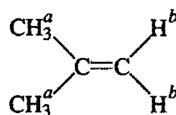


◀

La separación no se observa en *a*) ni en *d*) —los cuales solamente tienen H equivalentes—, como tampoco en *c*) que no tiene H no equivalentes sobre C *adyacentes*. Los H del CH_2 en *b*) son no equivalentes y cada señal se divide en un triplete ($n = 2$; $2 + 1 = 3$). En *e*) los dos H no son equivalentes y cada uno genera un doblete. Los H del vinilo en *f*) son no equivalentes dado que uno está en posición *cis* con respecto al Cl y el otro en posición *cis* con respecto al I; cada uno da origen a un doblete. En este caso, los H que interactúan están en el mismo C. El compuesto *g*) da un singulete para los H aromáticos equivalentes no unidos, un cuarteto para los H de los dos grupos CH_2 equivalentes unidos con CH_3, y un triplete para los dos grupos CH_3 equivalentes acoplados con el CH_2.

Problema 12.22 ¿Por qué se observa desdoblamiento en el 2-metilpropeno pero no en el 1-cloro-2,2-dimetilpropano? ◀

Véase la figura 12-5. En *d*), H^a está más campo abajo que el H^b porque el Cl atrae más electrones que el Br. En $(CH_3^a)_3C—CH_2^bCl$, H^a y H^b no están en C adyacentes y se hallan demasiado lejos uno del otro para acoplarse. En



aunque H^a y H^b no están en C adyacentes, están bastante cerca como para acoplarse debido a que el doble enlace C═C es más corto.

Problema 12.23 Trace el espectro de la rmn de *a*) 1,1-dicloroetano, *b*) 1,1,2-tricloroetano, *c*) 1,1,2,2-tetracloroetano y *d*) 1-bromo-2-cloroetano. En cada caso indique la curva "en escalera" de las áreas relativas. ◀

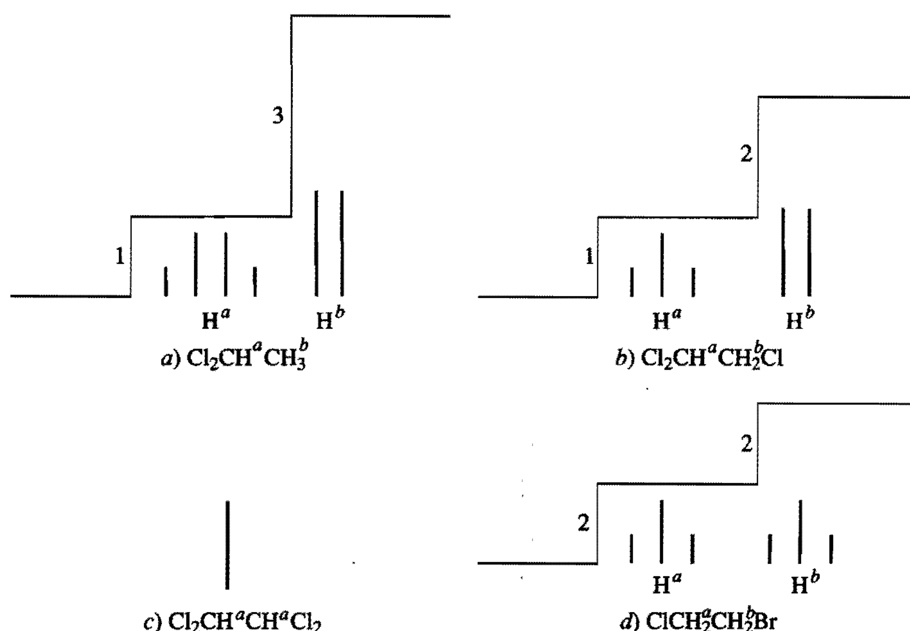


Fig. 12.5

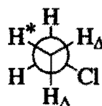
Problema 12.24 Los átomos de F se acoplan a los de H de la misma forma como lo hacen hacia otros H. Establezca el desdoblamiento en el espectro de la rmn del 2,2 -difluoropropano. ◀

En $CH_3^aCF_2CH_3^a$ los dos F dividen la señal de H^a en un triplete 1 : 2 : 1. La señal del F, cuando se detecta mediante una prueba especial, sería un septeto.

Problema 12.25 El deuterio no da una señal en el espectro de la rmn del protón ni divide las señales de protones cercanos. Por tanto, los D podrían no estar allí. ¿Cuál es la diferencia entre el espectro de la rmn del CH_3CH_2Cl y el CH_3CHDCl? ◀

El espectro del CH_3CH_2Cl está dado por $2H^a : 3H^b$ ($X–CH_2^aCH_3^b$). El $CH_3^aCH^bDCl$ tiene un *doblete* para el H^a y, más campo abajo, un cuarteto para H^b.

Problema 12.26 La conformación estable *anti* de CH_3CH_2Cl muestra una no equivalencia de los H del grupo CH_3:



El H* está en posición *anti* hacia el Cl mientras que los H_Δ están del lado izquierdo (*gauche*). ¿Por qué los H* *no* dan una señal diferente a la de los H_Δ ? (En cambio, los tres H producen un triplete equivalente.) ◀

La rotación alrededor del enlace C—C es rápida. La detección por medio del espectrómetro de la rmn es más lenta. Por tanto, el espectrómetro detecta la condición promedio, que es la misma para cada H; 1/3 *anti* y 2/3 *de izquierda* (*gauche*).

Problema 12.27 ¿Qué información puede deducir usted del hecho de que una señal en el espectro de la rmn del 2,2,6,6-tetradeuterobromociclohexano cambia a dos señales más pequeñas cuando el espectro se toma a bajas temperaturas? ◀

Como el anillo cambia su conformación de silla a otra, el protón de Br—C—H cambia su posición de axial a ecuatorial (figura 12-6). Un H en posición axial y un H en posición ecuatorial tienen diferentes corrimientos químicos. Sin embargo, a temperatura ambiente, los anillos "ondean" demasiado rápido para que el instrumento detecte la diferencia; él registra la condición promedio. A bajas temperaturas, este proceso se vuelve lento al punto de que el instrumento puede determinar las dos señales diferentes de H_{ax} y H_{ec}. Los D se utilizan para garantizar que el H bajo estudio sea un singulete.

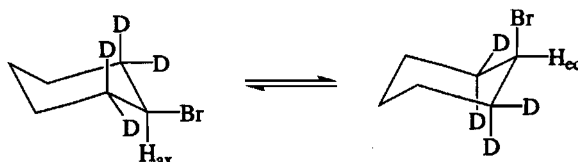


Fig. 12-6

CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO

En la figura 12-7 se resume el espectro de la rmn del CH_3CH_2Cl mediante la utilización de un segmento de línea vertical para cada pico.

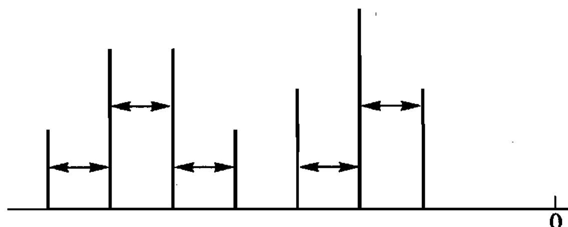
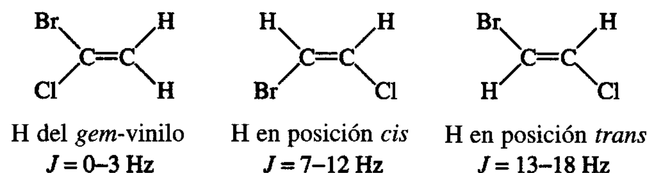


Fig. 12-7

El espacio entre las líneas dentro de un multiplete típicamente es constante; además, el *espacio en cada multiplete unido* es constante. Esta distancia constante, que es independiente de H_0, se conoce como **constante de acoplamiento**, J, y se expresa en Hz. El valor de la constante de acoplamiento depende de la relación estructural de los H acoplados, y se convierte en una valiosa herramienta para la prueba de la estructura. En la tabla 12-4 se presentan algunos valores típicos.

Problema 12.28 Un compuesto, el C_2H_2BrCl, tiene dos dobletes, J = 16 Hz. Utilice la tabla 12-4 para sugerir una estructura. ◀

Las tres posibilidades que presentan los valores J para los dobletes son:



El isómero *trans* se ajusta a estos datos.

Tabla 12-4

Tipos de H		*J*, Hz
H—C—C—H (rotación libre de C—C)		~ 7
H(–)C=C(–)H	*trans*	13–18
H(–)C=C(–)H	*cis*	7–12
=C(H)H		0–3
H del fenilo		
orto		6–9
meta		1–3
para		0–1

12.5 RMN DEL ^{13}C (RMC)

Aunque el ^{12}C no tiene una rmn activa, el isótopo ^{13}C, que abunda naturalmente casi en 1%, tiene rmn activa porque cuenta con un número impar de neutrones. Las técnicas modernas de **espectroscopia o transformada de Fourier** son capaces de detectar señales de este isótopo en solución concentrada. Como el H y el ^{13}C absorben a diferentes frecuencias, las señales del protón no aparecen en el espectro del ^{13}C. Sin embargo, se observa el acoplamiento de espín con espín entre los H unidos y un isótopo ^{13}C (**acoplamiento** o **unión de protón**). La misma regla de $(n + 1)$ que se utiliza para los H sobre C adyacentes, se usa para analizar el patrón de acoplamiento de **^{13}C-H.** Por tanto, el ^{13}C de un grupo $^{13}CH_3$ da origen a un cuarteto. Para evitar esta unión, se puede tomar un espectro del **protón desacoplado**, en donde cada núcleo diferente del ^{13}C aparece como un singulete agudo. Ambos tipos de espectro son útiles. El espectro de desacoplamiento permite el conteo de diferentes ^{13}C en la molécula; el espectro de acoplamiento permite determinar el número de H unidos a cada ^{13}C. En la figura 12-8 se muestran el espectro *a*) del protón acoplado y *b*) del protón desacoplado del ácido dicloroacético, $CHCl_2COOH$. Cada ^{13}C tiene un corrimiento químico δ característico, como se presenta en la tabla 12-5. Observe que el ^{13}C del enlace $^{13}C{=}O$ es el que se encuentra más campo abajo (más desprotegido) con los ^{13}C aromáticos, en cierto modo más protegidos (campo arriba). La integración de las áreas pico proporciona el número relativo de los ^{13}C que cada pico representa, como se muestra en la figura 12-9 para el *p*-$BrC_6H_4COCH_3$.

Problema 12.29 ¿Por qué el acoplamiento de espín-espín no se observa entre átomos adyacentes ^{13}C? ◀

Debido a que la abundancia natural de este isótopo es tan baja, la oportunidad de encontrar dos ^{13}C cerca uno del otro es prácticamente nula. Sin embargo, si se sintetizara un compuesto solamente con ^{13}C, entonces se observaría el acoplamiento.

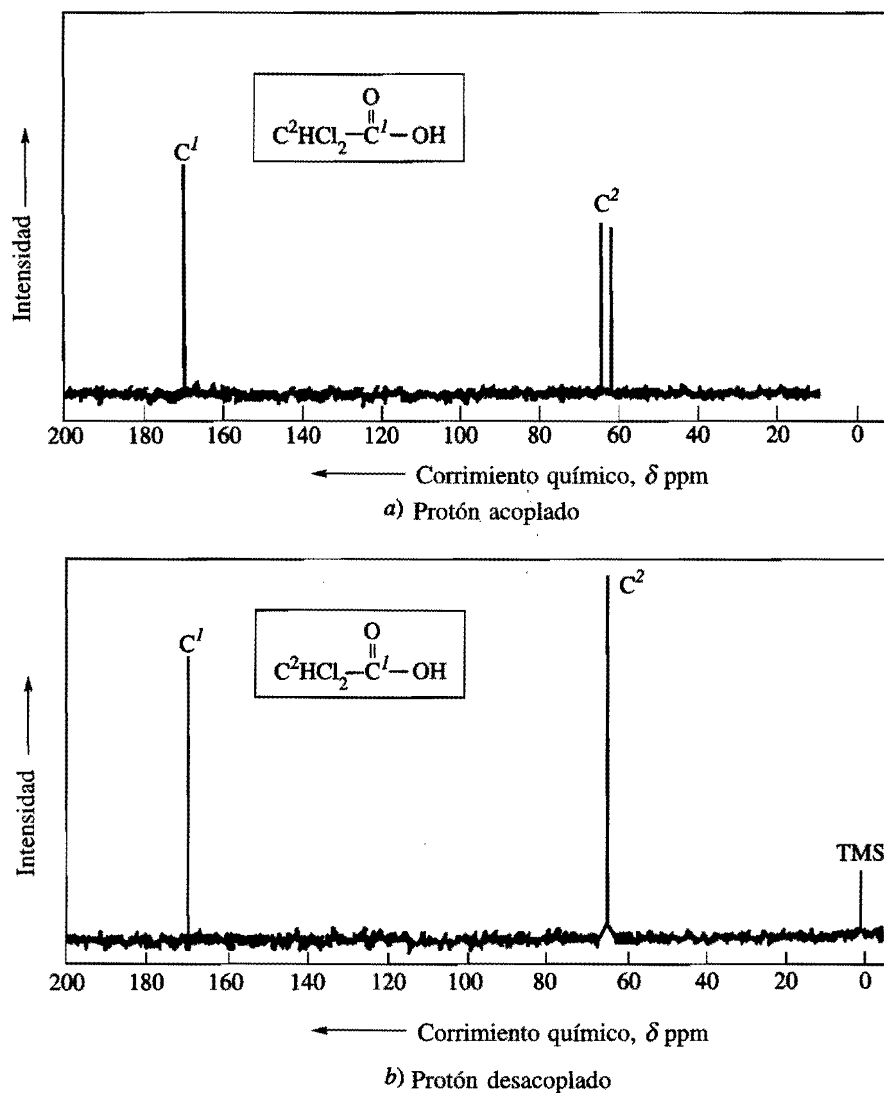
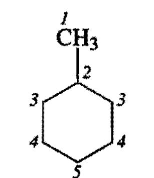
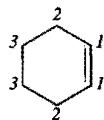


Fig. 12.8

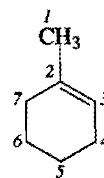
Problema 12.30 ¿Cuántos picos serían evidentes en el espectro desacoplado de *a*) metilciclohexano, *b*) ciclohexeno, *c*) 1-metilciclohexeno? ◀



a) Cinco picos



b) Tres picos



c) Siete picos

Tabla 12-5

Tipo de ^{13}C	δ, ppm	Tipo de ^{13}C	δ, ppm
C—I	0–40	—C	100–150
C—Br	25–65	C—O	40–80
C—Cl	35–80	C=O	170–210
CH_3	8–30		110–160
CH_2	15–55	C—N	30–65
CH	20–60		
≡C	65–85		

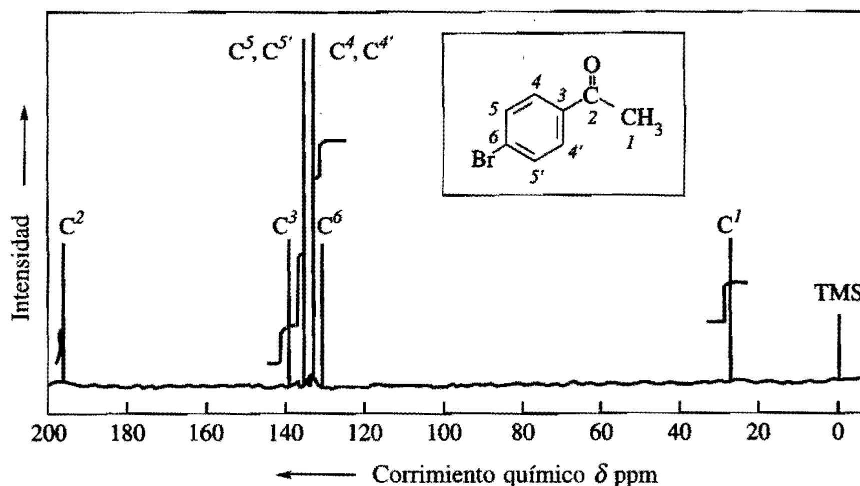
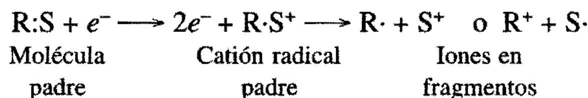


Fig. 12.9

12.6 ESPECTROSCOPIA DE MASA

Cuando se expone a suficiente energía, una molécula puede perder un electrón para formar un catión radical que, entonces, puede sufrir la fragmentación de enlaces. Estos procesos hacen de la **espectroscopia de masa (em)** una herramienta útil para la determinación de estructura. Concentraciones muy pequeñas de las moléculas padre (RS), en estado de vapor, se ionizan a través de un haz de electrones energéticos (e^-),



$$\underset{\text{Molécula padre}}{R{:}S + e^-} \longrightarrow 2e^- + \underset{\text{Catión radical padre}}{R{\cdot}S^+} \longrightarrow \underset{\text{Iones en fragmentos}}{R\cdot + S^+ \quad \text{o} \quad R^+ + S\cdot}$$

y entonces, pueden fragmentarse varios cationes radicales padre (RS^+) para dar origen a otros cationes y species neutrales. Los fragmentos de iones pueden sufrir más clivajes de enlace para producir cationes más pequeños y especies neutras. En un espectrograma de masa, los picos agudos aparecen en los valores de *m/e* (la relación masa/carga) para los diferentes cationes. Las alturas relativas (intensidades) de los picos representan abundancias relativas de los cationes. La mayoría de estos tiene una carga de +1 y, por tanto, la mayor parte de los picos registran la masa de los cationes. La fragmentación tiende a producir los cationes más estables que son los cationes más abundantes.

El estándar contra el cual se miden todas las intensidades de los picos en un espectrograma dado es el pico más intenso llamado el **pico base**, al que arbitrariamente se le asignó el valor de 100. Si pocas moléculas padre se fragmentan –no es una situación común– el catión padre proporcionará el pico base.

A menos que todos los iones padre se fragmenten, lo cual sucede muy raras veces, el valor *m/e* más largo que se observa es el peso molecular de la molécula padre (RS); esta generalización obstaculiza la presencia de isótopos que ocurren naturalmente en el padre. Por tanto, las oportunidades de encontrar un átomo de ^{13}C en una molécula orgánica son de 1.11%; las oportunidades de encontrar dos, son inexistentes. Por consiguiente, el instrumento detecta un pequeño pico en m_{RS} + 1 que pertenece al padre que contiene al ^{13}C. Las oportunidades de encontrar el ^2H en una molécula son insignificantes.

Las masas y las posibles estructuras de los cationes fragmentados, especialmente los más estables, son clave para la estructura de la molécula original. Sin embargo, el reordenamiento de los cationes complica la interpretación.

El espectro de masa, como otros espectros, es una propiedad única utilizada para identificar compuestos conocidos y desconocidos.

Problema 12.31 *a)* ¿Qué fórmulas moleculares que contengan solamente C y H se pueden asignar a un catión con *m/e* igual a (i) 43, (ii) 65 y (iii) 91? (Suponga que *e* = +1.) *b)* ¿Qué combinación de C, H y N podría explicar una *m/e* de (i) 43 y (ii) 57? (Suponga que *e* = +1.) ◀

a) Se divide por 12 para obtener el número de los C; el residuo del peso se debe a los H. (i) $C_3H_7^{\ddagger}$, (ii) $C_5H_5^{\ddagger}$, (iii) $C_7H_7^{\ddagger}$.

b) (i) Si está presente uno de los N, al restar 14 queda una masa de 29, lo cual significa que hay dos C (masa de 24). Por consiguiente, la fórmula es $C_2H_5N^+$. Si están presentes dos N, es $CH_3N_2^{\ddagger}$. (ii) $CH_3N_3^{\ddagger}$, $C_2H_5N_2^{\ddagger}$ o $C_3H_7N^+$.

Problema 12.32 *a)* ¿Tienen los iones padre (moleculares), RS^+, de hidrocarburos valores *m/e* impares? *b)* Si un RS^+ contiene solamente C, H y O, ¿puede ser su valor *m/e* par o impar? *c)* Si un RS^+ solamente contiene C, H y N, ¿puede ser su valor *m/e* par o impar? *d)* ¿Por qué $C_2H_7^{\ddagger}$ no puede ser un ion con *m/e* = 31? ¿Qué podría ser? ◀

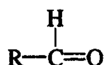
a) No. Los hidrocarburos –y sus iones padres– tienen que contar con un número par de H: C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-6}, etc. Dado que el peso atómico del C es par (12), los valores de *m/e* tienen que ser pares.

b) La presencia del O en una fórmula no cambia la proporción de C con respecto a H. Como la masa del O es par (16), la masa del RS^+ con C, H y O *tiene que ser par.*

c) La presencia de cada N (*m* = 14) requiere de un H adicional ($C_nH_{2n+3}N$, $C_nH_{2n+1}N$, $C_nH_{2n-1}N$). Por consiguiente, si el número de N es impar, el resultado es un número impar de H y un valor impar en *m/e*. Un número par de N requiere de un número par de H y un valor par de *m/e*. Estos enunciados se aplican *únicamente* a iones padre, *no a* iones fragmentados.

d) El número más grande de H para dos C es seis (C_2H_6). Algunas posibilidades son CH_3O^+ y CH_5N^+.

Problema 12.33 Escriba ecuaciones que incluyan las fórmulas de símbolos electrónicos para cada fragmento que se utilice para explicar lo siguiente: *a)* Isobutano, un alcano típico de cadena ramificada, tiene un pico RS^+ con intensidad más baja que el del *n*-butano, un alcano típico sin ramificaciones. *b)* Todos los alcoholes primarios, RCH_2CH_2OH, tienen un catión fragmentado prominente en *m/e* = 31. *c)* Todos los hidrocarburos tipo $C_6H_5CH_2R$ tienen un catión fragmentado prominente en *m/e* = 91. *d)* Los alquenos del tipo $H_2C{=}CHCH_2R$ tienen un catión fragmentado prominente en *m/e* = 41. *e)* Los aldehídos,

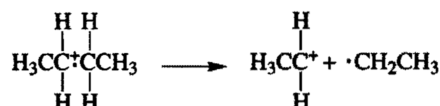


muestran picos intensos en $(m/e)_{RS} - 1$ y *m/e* = 29. ◀

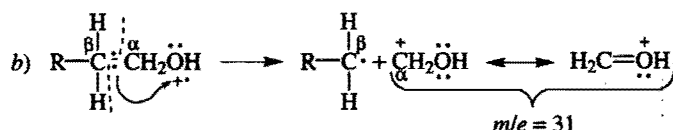
a) El clivaje del enlace C—C es más probable que el clivaje del enlace C—H (el más fuerte). La fragmentación del RS^+ para el isobutano,



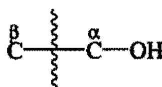
da un R^+ secundario, que es más estable que el R^+ primario del *n*-butano,

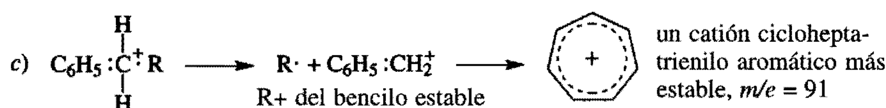


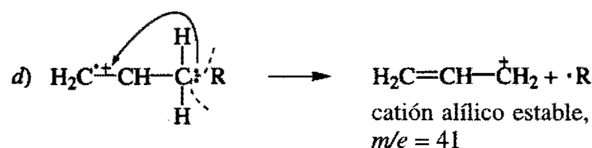
De ese modo, el RS^+ del isobutano sufre fragmentación más rápidamente que el RS^+ del *n*-butano, y sobreviven menos fragmentos de RS^+ del isobutano. En consecuencia, el isobutano, típico de los alcanos de cadena ramificada, tiene un pico de RS^+ con intensidad baja, en comparación con el *n*-butano.

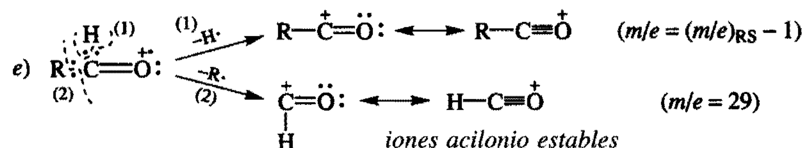
b) 

El enlace A—C^+— próximo al O se estabiliza mediante un enlace π extendido (resonancia). Por lo general, la especie RS^+ de alcoholes sufre el clivaje de su enlace.



c) 

d) 

e) 

Problema 12.34 ¿Por qué se utiliza menos de 1 mg de compuesto padre para el análisis espectral de masa? ◀

Se toma una cantidad relativamente pequeña de moléculas para evitar la colisión y la reacción entre los fragmentos. La combinación de fragmentos podría llevar a iones con masa más grande que la del RS^+, haciendo imposible determinar el peso molecular. El patrón de fragmentación también se volvería confuso.

Problema 12.35 Dé la estructura de un compuesto $C_{10}H_{12}O$, cuyo espectro de masa muestra valores *m/e* de 15, 43, 57, 91, 105 y 148. ◀

El valor 15 sugiere la presencia de un grupo $^+CH_3$. Debido a que 43 – 15 = 28, la masa de un grupo C=O, el valor de 43 podría indicar un grupo acetilo, CH_3CO, en el compuesto. El valor más alto, 148, da el peso molecular.

El clivaje de un grupo acetilo (m/e = 43) a partir de 148 da 105, un pico que se observa. La siguiente cifra después de 105 es 91, una diferencia de 14; esto sugiere un grupo CH_2 unido al CH_3CO. Hasta ahora se tiene el CH_3COH_2 que llega a 57, dejando un pico de 148 – 57 = 91. Es probable que este pico sea $C_7H_7^{+}$, cuyo precursor es el catión bencilo estable $C_6H_5\overset{+}{C}H_2$. La estructura es $CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}CH_2{-}C_6H_5$.

Problema 12.36 ¿Cómo podría la espectroscopia de masa distinguir entre las tres formas deuteradas de etilo, metil y cetona?


1) $DCH_2CH_2COCH_3$

2) $CH_3CH_2COCH_2D$

3) $CH_3CHDCOCH_3$ ◀

Los picos esperados para cada compuesto se presentan en la tabla 12-6; cada uno tiene una combinación de picos diferente.

Tabla 2-6

m/e	$DCH_2CH_2COCH_3$	$CH_3CH_2COCH_2D$	$CH_3CHDCOCH_3$
15	CH_3^+	CH_3^+	CH_3^+
16	DCH_2^+	DCH_2^+	—
29	—	$CH_3CH_2^+$	—
30	$DCH_2CH_2^+$	—	CH_3CHD^+
43	CH_3CO^+	—	CH_3CO^+
44	—	DCH_2CO^+	—

Problemas complementarios

Problema 12.37 Relacione la columna del tipo de espectrómetro con la columna de la clase de información que puede suministrar un químico.

1. Masa	A. Grupos funcionales
2. Infrarrojo	B. Pesos moleculares
3. Ultravioleta	C. Ambiente del protón
4. Resonancia magnética nuclear	D. Conjugación ◀

1. B, 2. A, 3. D, 4. C

Problema 12.38 ¿Por qué compuestos orgánicos coloreados, como el β-caroteno (el pigmento de color naranja que se aísla de las zanahorias), tiene amplia conjugación? ◀

La deslocalización electrónica más efectiva en moléculas con amplia conjugación reduce la brecha de energía entre los orbitales moleculares de alta energía ocupados y los orbitales moleculares vacíos de baja energía. Por tanto, la radiación visible de frecuencia más baja (longitud de onda más larga) es absorbida en la transición electrónica de entre un orbital molecular ocupado de alta energía (OMOA) y un orbital molecular vacío de baja energía (OMVB).

Problema 12.39 *a)* Explique el hecho de que el benceno absorbe a 254 nm en el ultravioleta, y el fenol, C_6H_5OH, absorbe a 280 nm. *b)* ¿Dónde se esperaría que el 1,3,5-hexatrieno absorba, en relación con el benceno? ◀

a) El orbital p en el O, que aloja un par de electrones n, se superpone con el sistema π cíclico del benceno ampliando de ese modo la deslocalización electrónica y disminuyendo la energía para la transición OMOA → OMVB. En consecuencia, el fenol absorbe a longitudes de onda más largas.

b) El trieno absorbe a una λ_{max} (275 mm) más larga. Como el sistema cíclico π del benceno tiene menos energía que el sistema lineal π del trieno, el benceno absorbe radiación con longitud de onda más corta.

Problema 12.40 ¿Cuáles picos en el espectro ir distinguen el ciclohexano del ciclohexeno? ◀

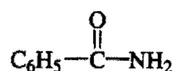
Uno de los estiramientos del enlace C—H en el ciclohexeno está por encima de 3000 cm^{-1} (C_{sp^2}—H); en el ciclohexano, los estiramientos del enlace C—H son inferiores a 3000 cm^{-1} (C_{sp^3}—H). El ciclohexeno tiene un estiramiento en el enlace C═C alrededor de 1650 cm^{-1}.

Problema 12.41 El espectro de masa de un compuesto que contiene C, H, O y N da un valor máximo de *m/e* = 121. Su espectro ir muestra picos en 700, 750, 1520, 1685 y 3100 cm^{-1}, y un pico gemelo a 3440 cm^{-1}. ¿Cuál es una estructura razonable para el compuesto? ◀

El peso molecular es 121. Como la masa es impar, tiene que haber un número impar de N [problema 12.32 *c*)]. Los datos de ir indican que los siguientes grupos están presentes:

1520 cm^{-1}:	anillo aromático (intervalo de 1450 a 1600 cm^{-1})
1685 cm^{-1}:	estiramiento del enlace C═O de la estructura de la amida —CO—N (intervalo de 1630 a 1690 cm^{-1})
3100 cm^{-1}:	enlace C—H aromático (intervalo de 3000 a 3100 cm^{-1})
3440 cm^{-1}:	enlace —N—H en amina o amida (intervalo de 3300 a 3500 cm^{-1})
700, 750 cm^{-1}:	fenilo monosustituido.

Un pico gemelo que se debe a estiramientos simétricos y antisimétricos del enlace N—H indica la presencia de un grupo NH_2. Al poner las piezas juntas, se encuentra que el compuesto es la benzamida,



Problema 12.42 El espectro ir del salicilato de metilo, *o*-$HOC_6H_4COOCH_3$, tiene picos en 3300, 1700, 3050, 1540, 1590 y 2990 cm^{-1}. Correlacione estos picos con las siguientes estructuras: *a)* CH_3, *b)* C═O, *c)* grupo OH en el anillo y *d)* anillo aromático. ◀

a) 2990 cm^{-1}, *b)* 1700 cm^{-1}, *c)* 3300 cm^{-1}, *d)* 3050, 1540, 1590 cm^{-1}.

Problema 12.43 Calcule ε_{max} para un compuesto cuya absorbancia máxima es A_{max}= 1.2. La longitud de la celda (*l*) es 1.0 cm y la concentración es 0.076 g/L. El espectro de masa del compuesto tiene el valor más grande de *m/e* a 100. ◀

El peso molecular es de 100 g/mol; por tanto, $c = 7.6 \times 10^{-4}$ mol/L

y

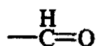
$$\varepsilon_{max} = \frac{A_{max}}{Cl} = \frac{1.2}{(7.6 \times 10^{-4})(1.0)} = 1600$$

Problema 12.44 El metanol es un buen solvente para determinaciones en el uv pero no para determinaciones en el ir. ¿Por qué? ◀

El metanol absorbe en el uv a 183 nm, que es inferior a 190 nm, el límite para la mayoría de los espectrofotómetros y, por tanto, no interfiere. Su espectro en ir tiene bandas en la mayor parte de las regiones y, por ello, no se puede usar. Solventes como el CCl_4 y el CS_2 tienen pocas bandas que interfieran y se prefieren para las determinaciones ir.

Problema 12.45 Un compuesto C_3H_6O, contiene un grupo C═O. ¿Cómo se podría establecer por rmn si este compuesto es un aldehído o una cetona? ◀

Si es un aldehído, el compuesto es el CH_3CH_2CHO, con tres picos multiplete y una señal como abajo (desprotegida) para



($\delta = 9 - 10$ ppm). Si es una cetona, es $(CH_3)_2C{=}O$ con un singulete.

Problema 12.46 El espectro de la rmn de un dicloropropano muestra un quíntuple y, campo abajo, un triplete cercano al doble de la intensidad. ¿Es el isómero el 1,1-, 1,2-, 1,3- o el 2,2-dicloropropano? ◀

Se esperarían las siguientes señales:

1,1-dicloropropano, $Cl_2CH^aCH^b_2CH^c_3$: un triplete (H^c), un multiplete complejo más campo abajo (desprotegido) (H^b) y un triplete todavía más campo abajo, más desprotegido (H^a).

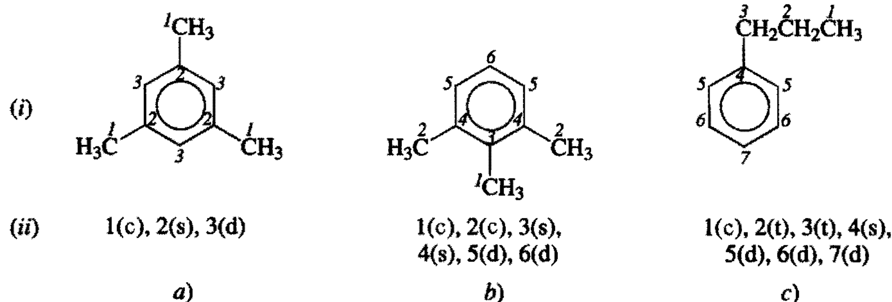
1,2-dicloropropano, $ClCH^a_2CH^b(Cl)CH^c_3$: un doblete (H^c), otro doblete más campo abajo (H^a) y un multiplete complejo mucho más campo abajo, (H^b).

1,3-dicloropropano, $ClCH^a_2CH^b_2CH^a_2Cl$: un quíntuple (H^b), y más campo abajo (desprotegido), un triplete (H^a).

2,2-dicloropropano, $CH^a_3—CCl_2—CH^a_3$: un singulete (H^a).

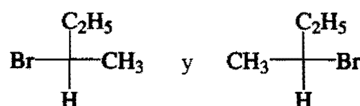
El compuesto es el 1,3-dicloropropano.

Problema 12.47 Considere el espectro de la rmn del ^{13}C acoplado de *a*) 1,3,5-trimetilbenceno, *b*) 1,2,3-trimetilbenceno, *c*) *n*-propilbenceno, (i) Escriba cada estructura e identifique las diferentes clases de C con los numerales 1, 2,... (ii) Muestre el desdoblamiento para cada pico mediante las letras s para singulete, d para doblete, t para triplete y c para cuarteto. ◀



Problema 12.48 Indique si los siguientes enunciados son verdaderos o falsos y explique la razón en cada caso.

a) El espectro ir es idéntico en los enantiómeros



b) El espectro de la rmn de los compuestos en *a*) también es idéntico, *c*) el espectro ir del 1-hexeno tiene más picos que el espectro uv, *d*) en comparación con el CH_3CH_2CHO, el $n \rightarrow \pi^*$ para el $H_2C{=}CHCHO$ ha cambiado a una longitud de onda más corta (**corrimiento hacia el azul**). ◀

a) y *b*) son verdaderos. Los compuestos son enantiómeros que tienen idénticos modos de vibración y resonancias del protón.

c) Verdadero. El espectro ir tiene picos para el estiramiento y doblamiento de todos los enlaces, mientras que el espectro uv solamente tiene un pico para la excitación de un electrón π.

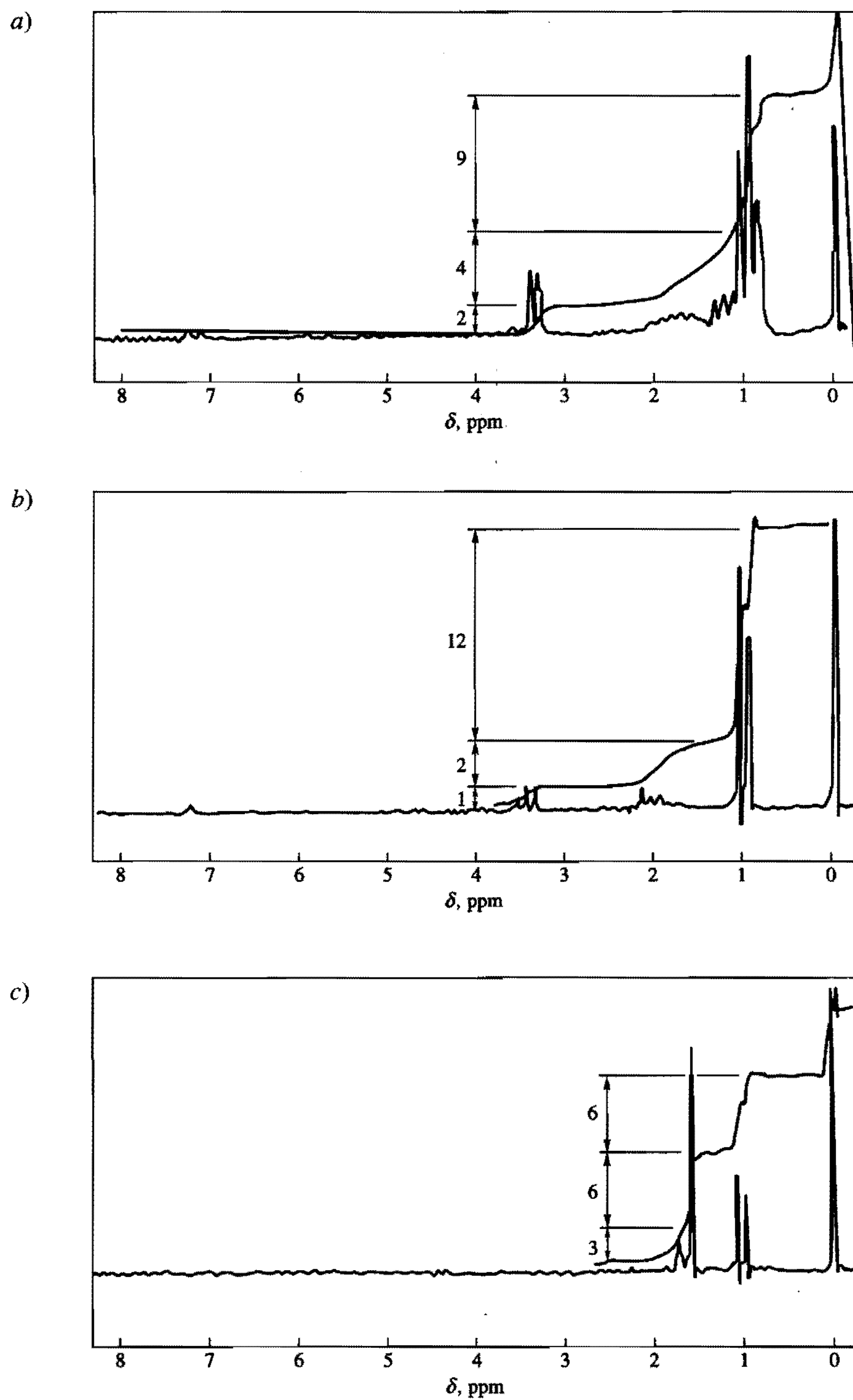
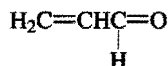


Fig. 12-10

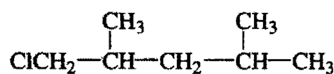
d) Falso. El corrimiento es hacia la longitud de onda más larga (**corrimiento hacia el rojo**) dado que



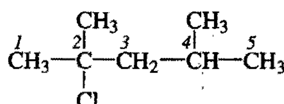
es un sistema conjugado.

Problema 12.49 Asigne el espectro de la rmn que se muestra en la figura 12-10 a los productos apropiados de la monocloración del 2,4-dimetilpentano ($C_7H_{15}Cl$) y justifique su decisión. Observe las asignaciones de integración trazadas en el espectro. ◀

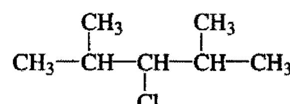
Las tres estructuras posibles son:



1-cloro-2,4-dimetilpentano (I)



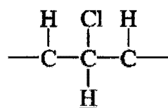
2-cloro-2,4-dimetilpentano (II)



3-cloro-2,4-dimetilpentano (III)

La mejor clave es la señal más desprotegida (más campo abajo) que surge de los H más cercanos al Cl. En el espectro *a*) la señal con el valor δ más alto es un *doblete*, integrado por dos H que corresponden solamente a la estructura I ($ClCH_2$—) . Esto se confirma con los nueve H de los tres grupos CH_3 que se encuentran más protegidos (más campo arriba), y los cuatro H secundarios y terciarios con señales entre estos.

En el espectro *b*) la señal más desprotegida (más campo abajo) es un triplete, para un H, que surge del



agrupado en III. Además, la señal más protegida (más campo arriba) es un doblete, integrado por doce H, que se produce por los H de los cuatro grupos CH_3 fragmentados por el H terciario.

Esto deja a II para el espectro *c*). El grupo más desprotegido (campo abajo) de señales irregulares, integrado por tres H, procede de los H secundario y terciario situados en C^3 y C^4, respectivamente. El doblete más protegido (campo arriba), integrado por seis H, surge de los dos grupos CH_3 equivalentes situados en C^4 y fraccionados por el H terciario del C^4. Los dos grupos CH_3 ubicados en el C^2 dan el singulete (seis H) del valor δ mediano.

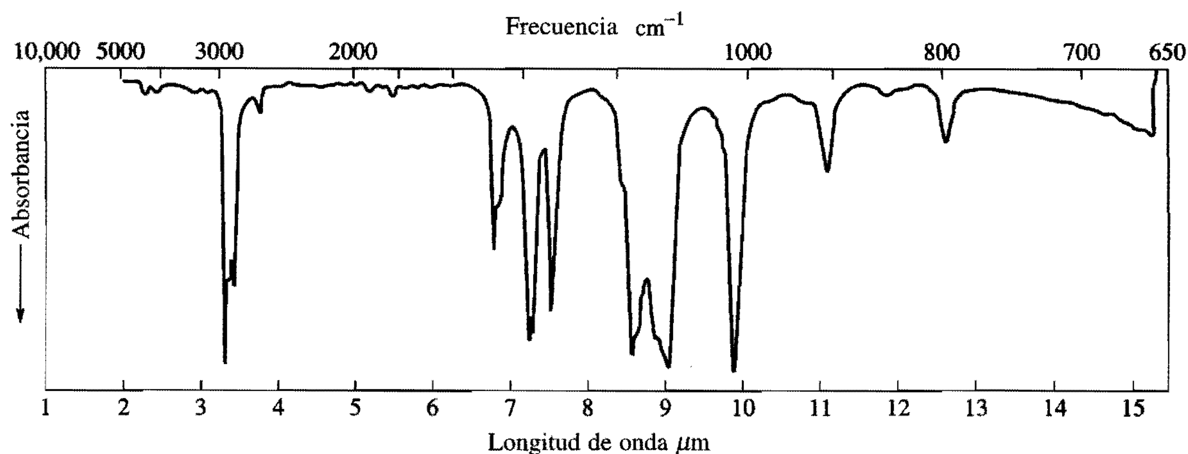


Fig. 12-11 Espectro infrarrojo

Problema 12.50 Deduzca las estructuras para el compuesto cuyos datos espectrales se presentan en figura 12-11, tabla 12-7 y figura 12-12. Suponga que un O está presente en la molécula. No hay absorción uv por encima de 180 nm. ◀

Tabla 12-7. Espectro de masa

m/e	26	27	29	31	39	41	42	43	44	45	59	87	102
Intensidad relativa, % del pico base	3	18	6	4	11	17	6	61	4	100	11	21	0.63

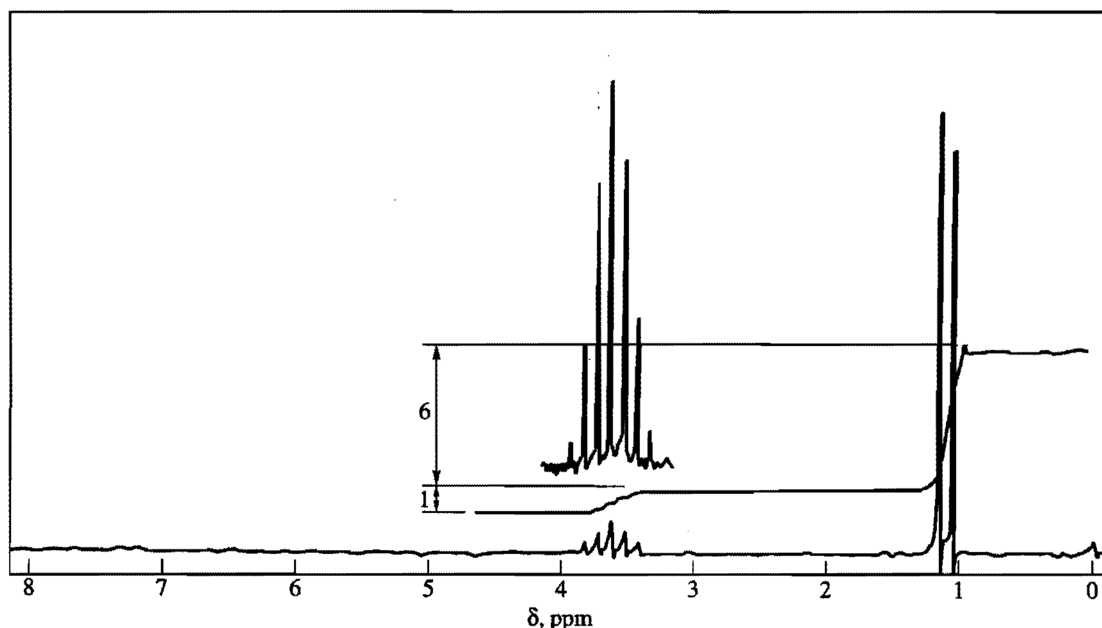


Fig. 12-12 Espectro de la rmn del ($CDCl_3$)

A partir del espectro de masas se sabe que el RS^+ tiene un peso molecular de 102. La parte del C y el H del compuesto tienen una masa de 102 – 16 (para el O) = 86. Al dividir por 12 se obtienen 6 C, dejando un residuo de 14 para catorce H. La fórmula molecular es $C_6H_{14}O$. (Si se hubiera elegido siete C, habríamos obtenido el C_7H_2O, que es una fórmula imposible.) El compuesto no tiene ningún grado de insaturación. Este hecho es consistente (aunque no queda demostrado) con la ausencia de absorción uv por encima de 180 nm. Observe también la ausencia de estiramiento del enlace C—H por encima de 3000 cm^{-1} (H—C_{sp^2} o H—C_{sp}); el O tiene que estar presente como C—O—H (un alcohol) o como C—O—C (un éter). La ausencia de un pico en el ir entre 3300 y 3600 cm^{-1} impide la presencia de un grupo O—H. La banda fuerte cercana a 1110 cm^{-1} representa el estiramiento del enlace C—O.

La estructura de los grupos alquilo R—O—R del éter se revela mejor en el espectro de la rmn. El septeto menos protegido (campo bajo) (ver señal que abre hacia arriba) y el doblete protegido (campo arriba) se integran en la relación de 1:6. Este ordenamiento es típico para un grupo $CH(CH_3)_2$. Ambos grupos R son isopropilos, ya que no hay ninguna otra señal presente. El compuesto es $(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$.

Los picos significativos en el espectro de masa que son consistentes con la asignación son: *m/e* = 102 – 15(CH_3) = 87, que es $(CH_3)_2CHO\overset{+}{C}HCH_3$; 43 es $(CH_3)_2\overset{+}{C}H$; 41 sería el catión alilo $H_2C{=}CHCH_2^+$ formado a partir de la fragmentación del $(CH_3)_2CH$. El pico más abundante, *m/e* = 45, probablemente procede del reordenamiento de iones fragmentados. Podría tener la fórmula C_2H_5O. La presencia de este pico convence de que el O estaba realmente presente en el compuesto. El pico no se puede formar a partir de un fragmento sólo con C y H; el $C_3H_9^+$ es imposible.

CAPÍTULO 13

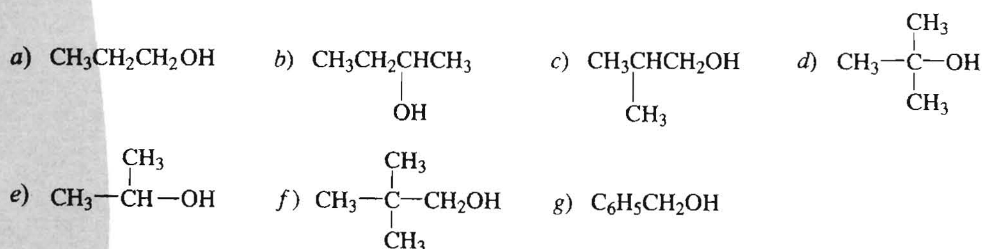
Alcoholes y tioles

A. ALCOHOLES

13.1 NOMENCLATURA Y ENLACE DE HIDRÓGENO

El ROH es un **alcohol** y el ArOH es un **fenol** (capítulo 19). Algunos alcoholes tienen nombres comunes, por lo general formados a partir del grupo alquilo unido al OH y la palabra "alcohol"; por ejemplo, *alcohol etílico,* C_2H_5OH. En general, se utiliza más el método de la IUPAC, en donde se agrega el sufijo **ol** en reemplazo de la **o** del alcano para indicar la presencia del OH. La cadena más larga con el grupo OH se utiliza como cadena padre o principal y el C unido al OH se conoce como el carbono **carbinol**.

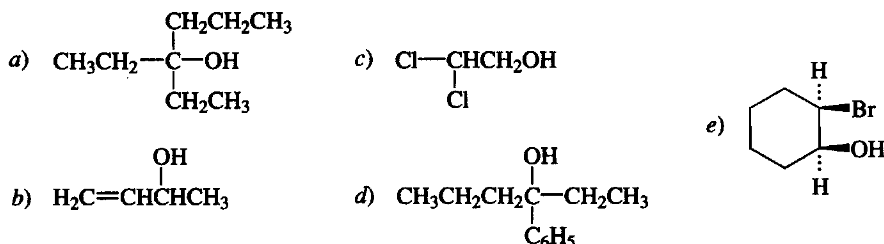
Problema 13.1 Dé un nombre común a cada uno de los siguientes alcoholes y clasifíquelos como primario, secundario o terciario:



◀

a) alcohol *n*-propílico primario; *b)* alcohol *sec*-butílico, secundario; *c)* alcohol isobutílico, primario; *d)* alcohol *t*-butílico (butanol), terciario; *e)* alcohol isopropílico, secundario; *f)* alcohol neopentílico, primario; *g)* alcohol bencílico, primario.

Problema 13-2 Dé el nombre de los siguientes alcoholes según el método de la IUPAC.



◀

a) 3-etil-3-hexanol *b)* 3-buten-2-ol *c)* 2,2-dicloroetanol
d) 3-fenil-3-hexanol *e)* *cis*-2-bromociclohexanol

Observe que en la IUPAC, el grupo OH recibe un número más bajo que el enlace C=C o que el Cl.

Problema 13.3 Explique por qué *a)* el propanol hierve a una temperatura más alta que el hidrocarburo correspondiente; *b)* el propanol, a diferencia del propano o el butano, es soluble en H_2O; *c)* el *n*-hexanol no es soluble en H_2O; *d)* el éter dimetílico (CH_3OCH_3) y el alcohol etílico (CH_3CH_2OH), tienen el mismo peso molecular, aunque el éter dimetílico tiene un punto de ebullición más bajo (–24 °C) que el alcohol etílico (78 °C). ◀

a) El propanol puede formar fuentes de H a nivel intermolecular: $C_3H_7{-}\underset{\displaystyle H}{O}\cdots H{-}\underset{\displaystyle C_3H_7}{O}$ También existe una acción dipolo-dipolo menos importante.

b) El propanol puede formar fuentes de H con H_2O: $C_3H_7{-}\underset{\displaystyle H}{O}\cdots H{-}\underset{\displaystyle H}{O}$

c) Cuando el grupo R se vuelve más grande, el grupo ROH se asemeja más al hidrocarburo. Existe poco enlace con el H entre el H_2O y el *n*-hexanol. Cuando la proporción de C a OH es más de 4, los alcoholes tienen poca solubilidad en el agua.

d) El éter CH_3OCH_3 no tiene ningún H en el O y no puede presentar un enlace de H; solamente existe la interacción dipolo-dipolo más débil.

Problema 13.4 El espectro ir del *trans-* y el del *cis*-1,2-ciclopentanodiol muestran una banda amplia en la región de 3450 a 3570 cm^{-1}. En dilución con CCl_4, la banda del isómero *cis* permanece sin cambiar, pero la del isómero *trans* cambia a una frecuencia más alta y se vuelve más aguda. Explique esta diferencia de comportamiento. ◀

Los grupos OH del isómero *cis* participan en puentes de H *intramoleculares*, figura 13-1 *a)*, los cuales no se ven afectados por la dilución. En el isómero *trans*, el enlace de H es *intermolecular*, figura 13-1 *b)*, y la dilución rompe estos enlaces ocasionando la desaparición de la banda amplia y reemplazándola por una banda OH más estrecha a una frecuencia más alta.

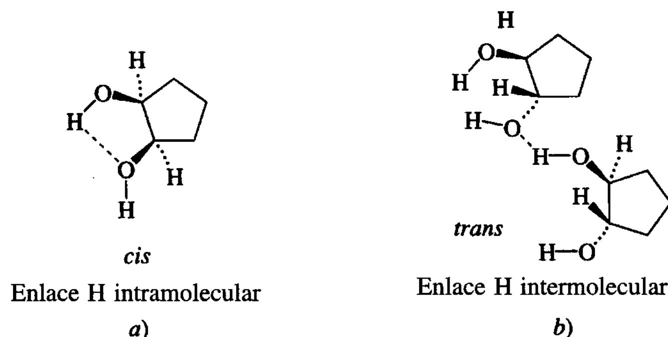
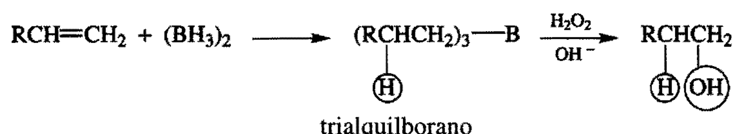


Fig. 13.1

13.2 PREPARACIÓN

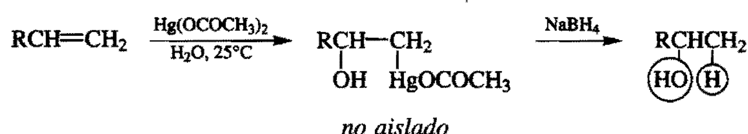
1. $RX + OH^- \xrightarrow{H_2O} ROH + X^-$ (**Desplazamiento S_N2 o S_N1**, tabla 7-1)
2. **Hidratación de alquenos** [*véase* el problema 6.19 *d*)]
3. **Hidroboración-oxidación de alquenos** [*véase* el problema 6.19 *f*)]
   El tratamiento de los alquilboranos con H_2O_2 en el OH^- reemplaza el —B— con el OH.



trialquilborano

La adición neta del enlace H—OH a los alquenos está en posición *cis*, es anti-Markovnikov y está libre de reordenamiento.

4. **Oximercurización-desmercurización de alquenos**

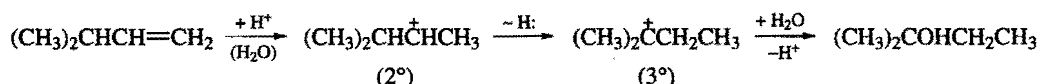


no aislado

La adición neta del enlace H—OH es Markovnikov y está libre del reordenamiento o transposición.

Problema 13.5 Dé las estructuras y los nombres de la IUPAC para los alcoholes formados a partir de $(CH_3)_2CHCH{=}CH_2$ mediante reacción con *a*) H_2SO_4 diluido; *b*) B_2H_6 luego H_2O_2, OH^-; *c*) $Hg(OCOCH_3)_2$, H_2O y luego $NaBH_4$. ◀

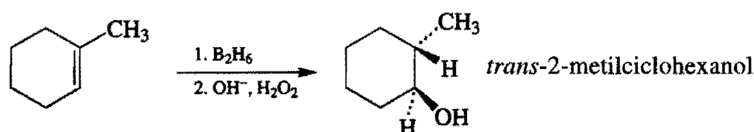
a) El producto esperado es 3-metil-2-butanol $(CH_3)_2CHCHOHCH_3$, a partir de una adición Markovnikov de H_2O. Sin embargo, es probable que el principal producto sea 2-metil-2-butanol $(CH_3)_2COHCH_2CH_3$, formado por el reordenamiento del producto intermedio R^+.



b) La adición de HOH anti-Markovnikov forma el $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$, el 3-metil-1-butanol.
c) La adición HOH Markovnikov no tiene ningún reordenamiento y da el $(CH_3)_2CHCHOHCH_3$, 3-metil-2-butanol.

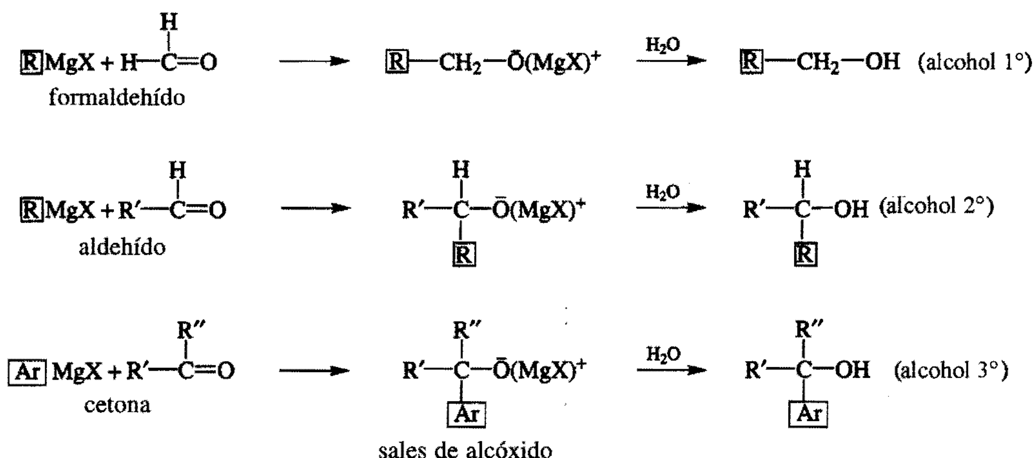
Problema 13.6 Dé la estructura y el nombre IUPAC del producto formado por la hidroboración-oxidación del 1-metilciclohexeno. ◀

El H y el grupo OH se agregan en posición *cis* y, por consiguiente, el CH_3 y el OH están en posición *trans*.

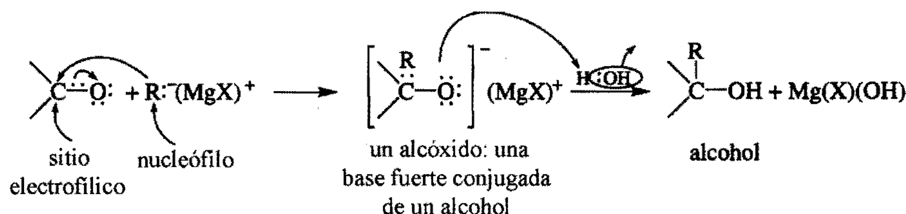


5. Compuestos carbonilo y reactivo de Grignard (aumento en el número de carbonos)

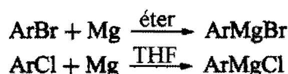
Los reactivos de Grignard, RMgX y ArMgX, reaccionan con aldehídos o cetonas y los productos intermedios se hidrolizan en alcoholes.



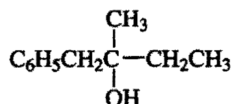
El grupo del recuadro en el alcohol procede del reactivo de Grignard; el resto procede del compuesto carbonilo.



El ArMgX se produce mejor a partir del ArBr en éter o del ArCl en tetrahidrofurano (ArCl no es reactivo en éter).

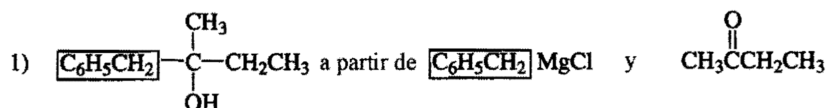


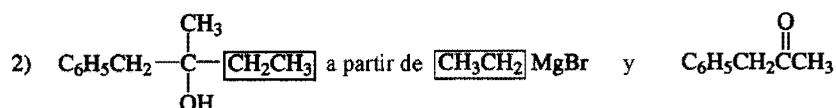
Problema 13.7 Dé tres combinaciones de RMgX y un compuesto carbonilo que se puedan usar para preparar.

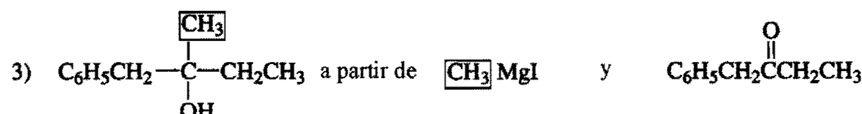


◄

Este alcohol terciario se produce a partir de RMgX y una cetona, R'COR". Las posibilidades son:







La mejor combinación suele ser aquella en donde los dos reactantes comparten el contenido de C con la mayor igualdad posible. En este caso, 1) es el mejor.

Problema 13.8 Señale cuatro limitaciones en la reacción de Grignard. ◀

1) El halogenuro no puede poseer un grupo funcional con un H ácido, tal como OH, COOH, NH, SH o C≡C—H, debido a que el carbanión del grupo de Grignard se retiraría del H ácido y se reduciría. Por ejemplo:



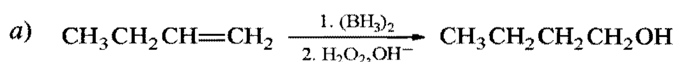
2) Si el halogenuro tiene un grupo C═O (o C═N—, C≡N, N═O, S═O, C≡CH), este reacciona a nivel inter o intramolecular consigo mismo.

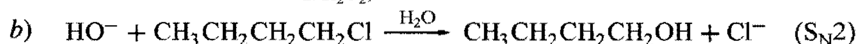
3) El reactante no puede ser un *vic*-dihalogenuro porque sufriría una reacción de deshalogenación:



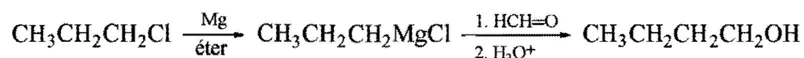
4) Una cetona con dos grupos R voluminosos, por ejemplo $—C(CH_3)_3$, tendría demasiado impedimento estérico para reaccionar con un compuesto organometálico con un grupo R′ voluminoso.

Problema 13.9 Prepare 1-butanol a partir de *a*) un alqueno, *b*) 1-clorobutano, *c*) 1-cloropropano y *d*) bromuro de etilo. ◀





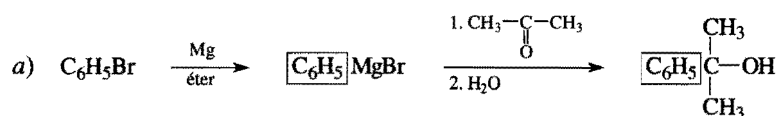
c) El 1-cloropropano tienen un C menos del que necesita un alcohol primario. La reacción de Grignard se utiliza para alargar la cadena mediante la adición del $H_2C═O$ (formaldehído).



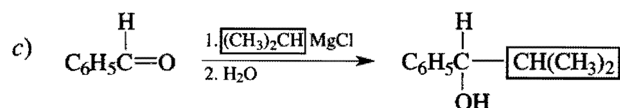
d) El 1-butanol es un alcohol primario con dos C más que el CH_3CH_2Br. La reacción del CH_3CH_2MgBr con el óxido de etileno seguida por la hidrólisis, da el 1-butanol.

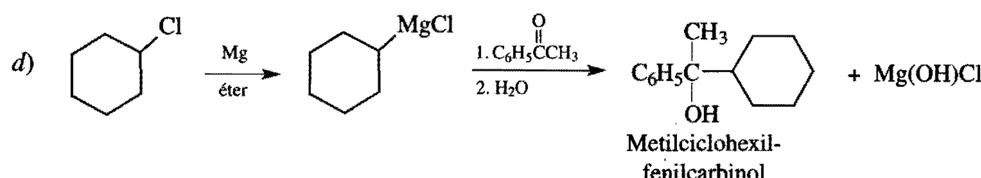


Problema 13.10 Para los siguientes pares de halogenuros y compuestos carbonilos, dé la estructura de cada alcohol formado mediante la reacción de Grignard. *a*) Bromobenceno y acetona, *b*) *p*-clorofenol y formaldehído, *c*) cloruro de isopropilo y benzaldehído, *d*) clorociclohexano y metil-fenil-cetona. ◀



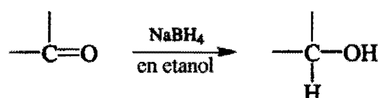
b) El OH débilmente ácido en el *p*-clorofenol evita la formación del reactivo de Grignard.





6. Adición de :H⁻o H_2 al grupo —C=O (número fijo de carbonos)

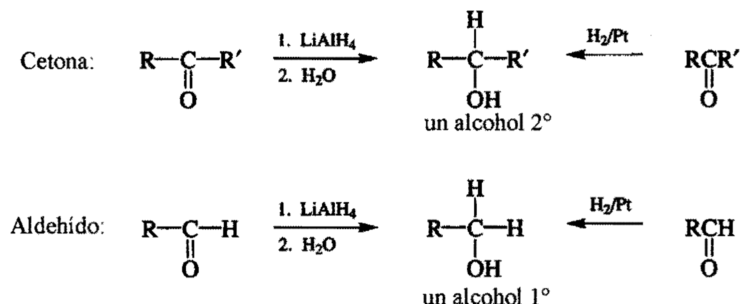
El borohidruro de sodio, $NaBH_4$, suministra mejor el $:H^-$ en solventes próticos como el ROH o el H_2O.



También se puede usar el hidruro de litio-aluminio, $LiAlH_4$, en éter anhidro.

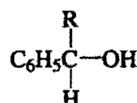
Problema 13.11 ¿Cómo difieren los alcoholes del $LiAlH_4$ o de la reducción catalítica de cetonas de aquellos derivados de los aldehídos? ◀

Las cetonas producen alcoholes secundarios, mientras que los aldehídos producen alcoholes primarios.



Problema 13.12 *a)* ¿Qué producto se espera a partir de la hidrogenación catalítica de la acetofenona, $C_6H_5COCH_3$? *b)* Uno de los productos de la reacción de *a)* es el $C_6H_5CH_2CH_3$. Explique su formación. ◀

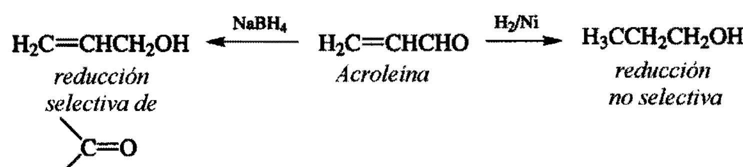
a) $C_6H_5CHOHCH_3$. *b)* El producto inicial, típico de los alcoholes bencílicos,



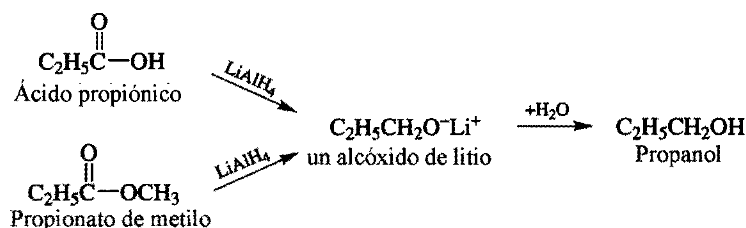
se puede reducir más adelante con el H_2. Esta reacción es una **hidrogenólisis** (rompimiento de enlace mediante el H_2).



Problema 13.13 La reducción del $H_2C{=}CHCHO$ con $NaBH_4$ da un producto diferente del que se obtiene de la hidrogenación catalítica (H_2/Ni). ¿Cuáles son los productos? ◀



7. **Reducción del RCOOH o del RCOOR con el $LiAlH_4$**
   El producto inicial es una sal de alcóxido de litio, que luego se somete a hidrólisis para obtener un alcohol primario.

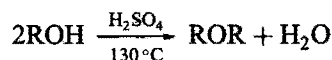


13.3 REACCIONES

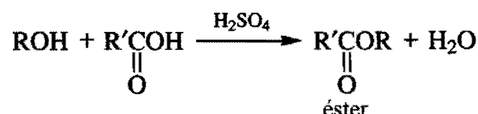
1. **Los pares de electrones en el O hacen de los alcoholes bases de Lewis.**
2. **El H del OH es muy débil como ácido.** El orden de acidez decreciente es

$$H_2O > ROH(1°) > ROH(2°) > ROH(3°) > RC{\equiv}CH \gg RCH_3$$

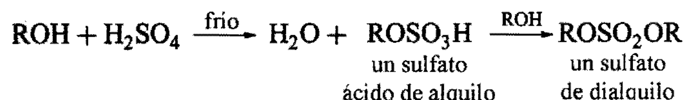
3. **Los alcoholes primarios y secundarios tienen por lo menos un H en el C carbinol y se oxidan a compuestos carbonílicos.**
   También pierden el H_2 en presencia del Cu (300 °C) para dar compuestos carbonilo.
4. **Formación de halogenuros de alquilo** [problema 7.3 *a*) al *d*)].
5. **Deshidratación intramolecular para alquenos** (problemas 6.11 hasta el 6.13).
6. **Deshidratación intermolecular para producir éteres,**



7. **Formación de éster,**



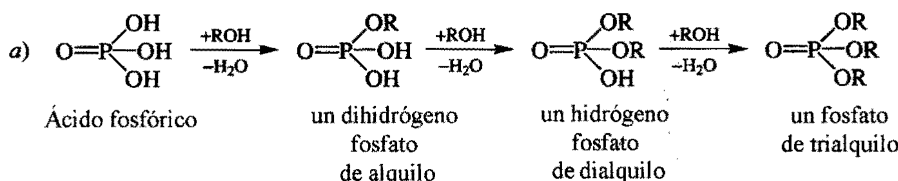
8. Formación de éster inorgánica. Los ésteres de sulfuro ser forman con H_2SO_4 concentrado en frío



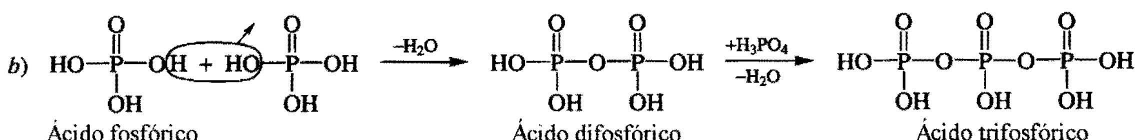
De modo similar, los fosfatos de alquilo se forman con el ácido fosfórico H_3PO_4.

Problema 13.14 Suministre las ecuaciones para la formación, a partir del ácido fosfórico, de *a*) ésteres de fosfato de alquilo mediante reacciones con un alcohol, en donde los H ácidos se reemplazan y el H_2O se elimina; *b*) anhídridos fosfóricos por calentamiento, para eliminar el H_2O. ◀

a)

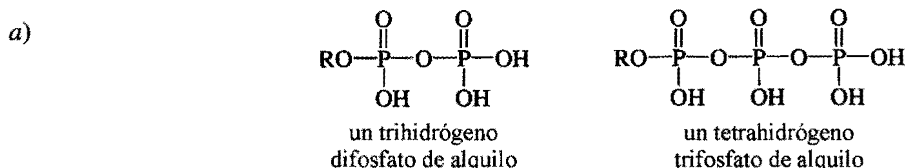


b)

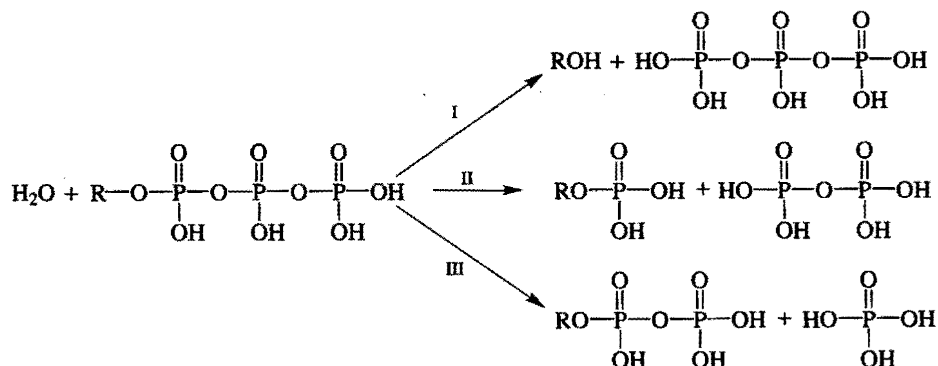


Problema 13.15 Los ésteres de alquilo de los ácidos difosfórico y trifosfórico tienen importancia en la bioquímica porque son estables en el medio acuoso de células vivas, y son hidrolizados a través de enzimas para suministrar la energía necesaria para la contracción muscular y otros procesos. *a*) Dé las fórmulas estructurales para estos ésteres. *b*) Escriba las ecuaciones para las reacciones de hidrólisis que liberan energía. ◀

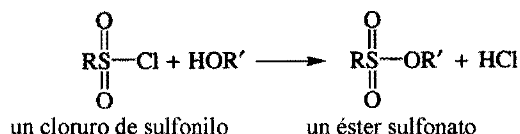
a)



b) La hidrólisis se presenta en el éster (reacción I) o en los enlaces anhidros (reacciones II y III).

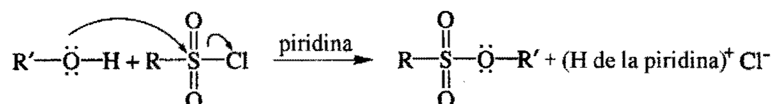


9. Sulfonatos de alquilo (ésteres de ácidos sulfónicos), $RSO_2R'(Ar)$



Problema 13.16 ¿En qué se parece la formación de éster de sulfonato a partir del cloruro de sulfonilo a los desplazamientos nucleofílicos de halogenuros de alquilo? ◀

El alcohol actúa como un nucleófilo y el ion halogenuro se desplaza



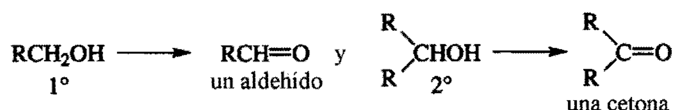
Los cloruros de sulfonilo se preparan a partir del ácido sulfónico o de la sal sulfónica con PCl_5.



Los cloruros de sulfonilo aromáticos también se forman mediante la clorosulfonación del anillo con el ácido clorosulfónico, $HOSO_2Cl$.



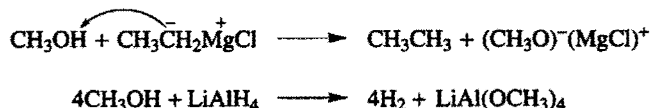
10. Oxidación. Los alcoholes que tienen por lo menos un H en el carbono carbinol (primario y secundario) se oxidan para convertirse en compuestos carbonilo.



Los aldehídos se oxidan además a ácidos carboxílicos, RCOOH. Para obtener aldehídos se utilizan reactivos moderados como el de **Jones** (ácido crómico diluido en acetona) o el de **Collins** (un complejo de CrO_3 con dos moles de piridina).

Problema 13.17 Escriba las ecuaciones para mostrar por qué los alcoholes no se pueden utilizar como solventes con los reactivos de Grignard o con el $LiAlH_4$. ◀

El $R^{:-}$ y el $H^{:-}$, que son fuertemente básicos, reaccionan con alcoholes débilmente ácidos.



$$4CH_3OH + LiAlH_4 \longrightarrow 4H_2 + LiAl(OCH_3)_4$$

Problema 13.18 Dé los principales productos de la reacción de 1-propanol con *a)* $KMnO_4$ en solución acuosa alcalina por destilación; *b)* limaduras de Cu calientes; *c)* CH_3COOH, H^+. ◀

a) CH_3CH_2CHO. Como los aldehídos también se oxidan bajo estas condiciones, también se obtiene CH_3CH_2COOH. La mayor parte del aldehído se remueve antes que se pueda oxidar.

b) CH_3CH_2CHO. El aldehído no se puede oxidar más.

c) $CH_3C(=O)OCH_2CH_2CH_3$, un éster

Problema 13.19 Explique la acidez relativa de los alcoholes líquidos, primarios, secundarios y terciarios. ◀

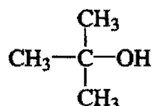
El orden de acidez decreciente de los alcoholes $CH_3OH > 1° > 2° > 3°$ se atribuye a los R que liberan electrones. Éstos intensifican la carga sobre la base conjugada, RO^-, y desestabilizan este ion, haciendo que el ácido sea más débil.

Problema 13.20 Dé pruebas químicas simples para distinguir *a)* 1-pentanol y *n*-hexano, *b)* *n*-butanol y *t*-butanol, *c)* 1-butanol y 2-buten-1-ol, *d)* 1-hexanol y 1-bromohexano. ◀

a) Alcoholes como el 1-pentanol se disuelven en H_2SO_4 frío. Alcanos como el *n*-hexano son insolubles. *b)* A diferencia del *t*-butanol (un alcohol terciario), el *n*-butanol (un alcohol primario) se puede oxidar bajo condiciones moderadas. El reactivo analítico es el anhídrido crómico en H_2SO_4. Una prueba positiva se señala cuando esta solución rojo-naranja se torna de color verde oscuro debido a la presencia de Cr^{3+}. *c)* 2-buten-1-ol decolora el Br en una solución de CCl_4; el 1-butanol no lo hace. *d)* 1-hexanol reduce el CrO_3 de color rojo naranja al Cr^{3+} verde; los halogenuros de alquilo como el 1-bromohexano, no lo hacen. El halogenuro en tibio, con el $AgNO_3$ (EtOH), da el AgBr.

Problema 13.21 Trace la estructura del $C_4H_{10}O$ si el compuesto: 1) reacciona con Na pero no con un agente oxidante fuerte como el $K_2Cr_2O_7$; 2) da negativa la prueba del yodoformo, y 3) da positiva la prueba de Lucas en 4 minutos. ◀

1) Debido a que el compuesto reacciona con Na, tiene que ser un alcohol. Además, como no reacciona con un agente oxidante fuerte, tiene que ser un alcohol terciario (3°); por consiguiente, la estructura del $C_4H_{10}O$ es el alcohol *ter*-butílico:



2) Se presenta un resultado negativo en una prueba de yodoformo para el alcohol primario con cuatro carbonos, el alcohol *n*-butílico:



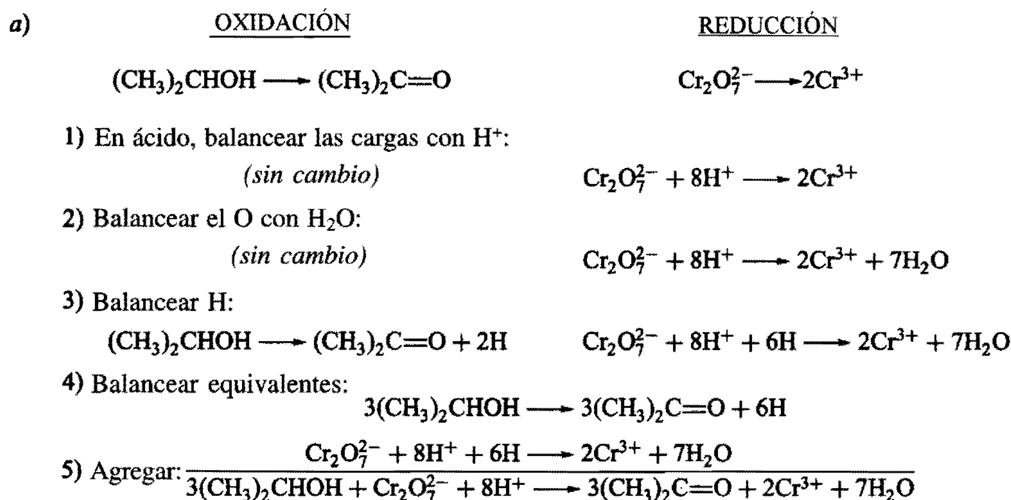
3) En la prueba de Lucas, el reactivo de Lucas reacciona con alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Los alcoholes se distinguen por su reactividad con dicho reactivo: los alcoholes terciarios reaccionan de inmediato; los secundarios reaccionan al cabo de cinco minutos y los primarios muy pobremente a temperatura ambiente. Debido a que el compuesto reacciona con el reactivo de Lucas en 4 minutos, entonces la estructura del $C_4H_{10}O$, un alcohol secundario, es el alcohol *sec*-butílico:



Problema 13-22 Escriba las ecuaciones iónicas balanceadas para las siguientes reacciones redox: ◀



Escriba las ecuaciones parciales para la oxidación y la reducción. Entonces: 1) **Balancear las cargas** mediante la adición de H^+ en soluciones ácidas o en soluciones básicas con OH^-. 2) **Balancear el número de** O mediante la adición de H_2O a un lado. 3) **Balancear el número de** H agregando los H a un lado. El número que se agrega es el **número de equivalentes** del oxidante o reductor.



a) OXIDACIÓN | REDUCCIÓN

$(CH_3)_2CHOH \longrightarrow (CH_3)_2C{=}O$ $\qquad$ $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$

1) En ácido, balancear las cargas con H^+:

(sin cambio) $\qquad$ $Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+}$

2) Balancear el O con H_2O:

(sin cambio) $\qquad$ $Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

3) Balancear H:

$(CH_3)_2CHOH \longrightarrow (CH_3)_2C{=}O + 2H$ $\qquad$ $Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 6H \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

4) Balancear equivalentes:

$$3(CH_3)_2CHOH \longrightarrow 3(CH_3)_2C{=}O + 6H$$

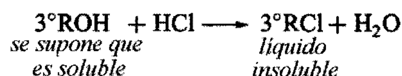
5) Agregar:

$$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 6H \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$3(CH_3)_2CHOH + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \longrightarrow 3(CH_3)_2C{=}O + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Problema 13.23 ¿Cómo se puede utilizar la diferencia en la reactividad de los alcoholes primarios, secundarios y terciarios con el HCl para distinguir entre estas clases de alcoholes, suponiendo que tienen seis C o menos? ◀

La **prueba de Lucas** utiliza HCl concentrado y $ZnCl_2$ (para aumentar la acidez del ácido).



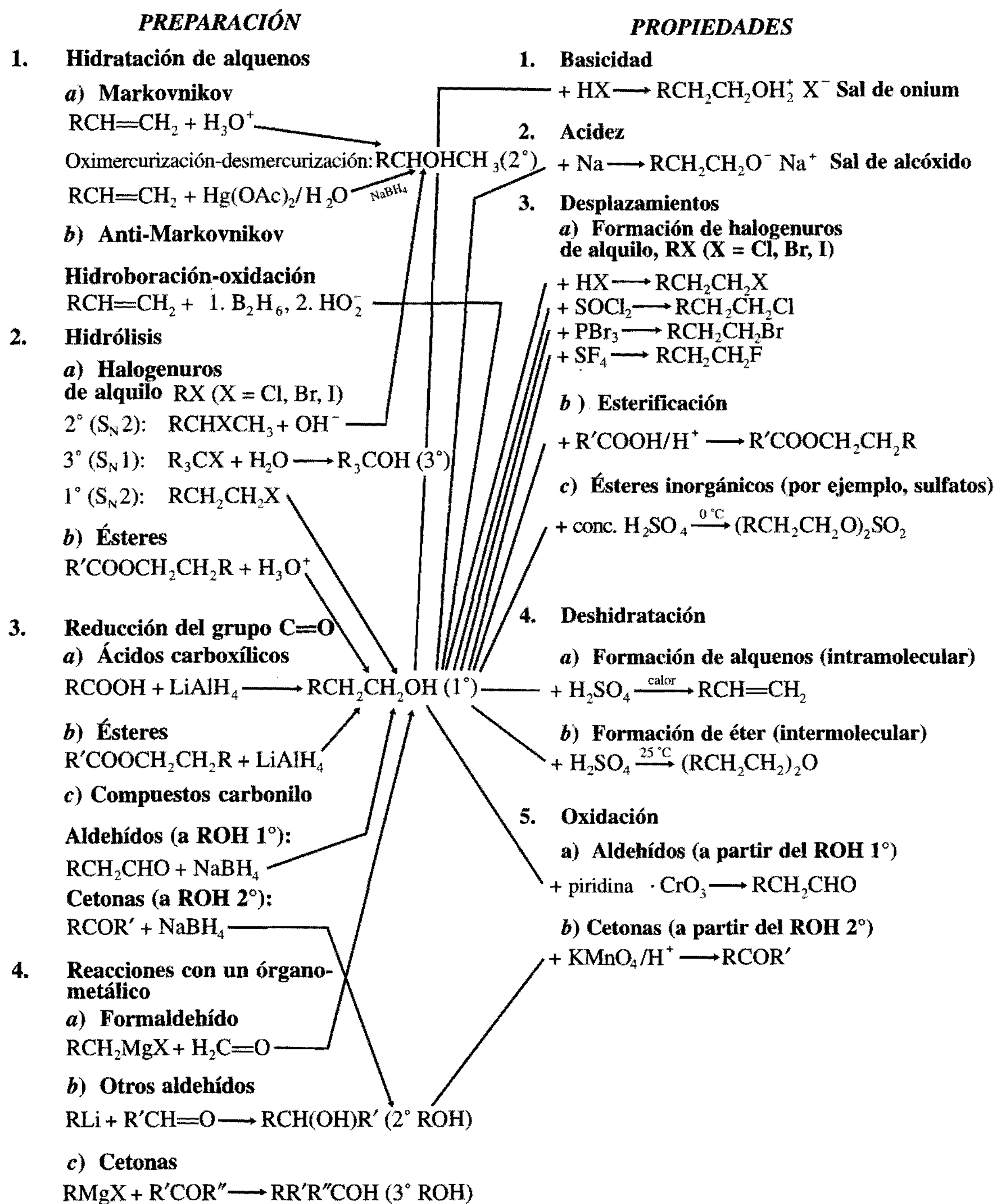
$$3°ROH + HCl \longrightarrow 3°RCl + H_2O$$

La reacción anterior es inmediata; un ROH secundario reacciona dentro de un lapso de cinco minutos; un ROH primario no reacciona a temperatura ambiente.

Problema 13.24 En el CCl_4 como solvente, el espectro de la rmn del CH_3OH muestra dos singuletes. En el $(CH_3)_2SO$, hay un doblete y un cuarteto. Explique esta condición en términos de la "lentitud" de la detección de la rmn. ◀

En el CCl_4, los H del CH_3OH se enlazan a nivel intermolecular, conduciendo a un rápido intercambio de los H del grupo O—H. El instrumento percibe una situación promedio y, por tanto, no hay acoplamiento entre los protones del CH_3 y del OH. En el $(CH_3)_2SO$, el puente de H es con el solvente y el H permanece en el O del grupo OH, y se presenta acoplamiento. Esta técnica se puede utilizar para distinguir entre RCH_2OH, R_2CHOH y R_3COH, cuyas señales para el H del OH son un triplete, un doblete y un singulete, respectivamente.

13.4 RESUMEN DE LA QUÍMICA DE LOS ALCOHOLES



B. TIOLES

13.5 GENERALIDADES

También llamados **mercaptanos,** estos compuestos, con la fórmula genérica RSH, son análogos de azufre de los alcoholes, tal como el H_2S lo es del H_2O. El átomo de O del grupo OH ha sido reemplazado por un átomo de S y el grupo —SH se denomina **sulfidril**.

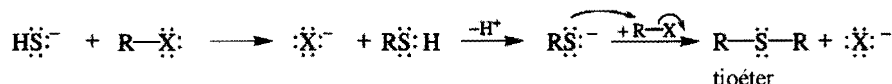
Una característica física es su olor; el 2-buteno-1-tiol, $CH_3CH{=}CHCH_2SH$, y el 3-metil-1-butanotiol, $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2SH$, contribuyen al olor del zorrillo.

Los tioles son importantes desde el punto de vista bioquímico porque se oxidan con reactivos suaves para formar los disulfuros que se encuentran en la insulina y las proteínas.

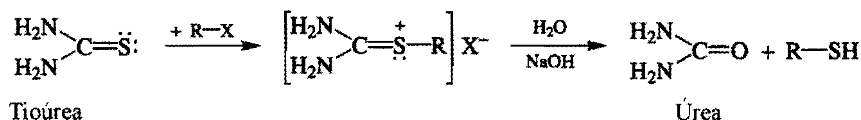


Problema 13.25 ¿Cómo se preparan los tioles con buen rendimiento? ◀

La preparación de tioles mediante el ataque S_N2 del HS^- nucleofílico sobre un halogenuro de alquilo produce rendimientos deficientes porque el mercaptano pierde un protón para formar un anión, el RS^-, que reacciona con una segunda molécula de halogenuro de alquilo para formar un tioéter.

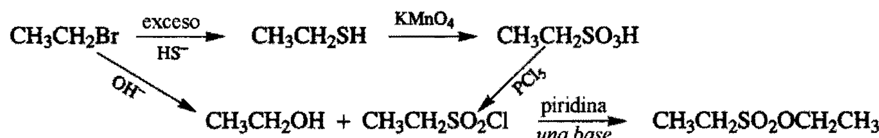


La dialquilatación se minimiza mediante el uso de un exceso de $:SH^-$, y se evita utilizando tioúrea para formar una sal de alquilisotiúrea que después se hidroliza.



Problema 13.26 Muestre los pasos en la síntesis del etil etanosulfonato, $CH_3CH_2SO_2OCH_2CH_3$, a partir del CH_3CH_2Br y algún reactivo inorgánico. ◀

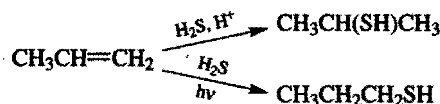
El ácido alquil sulfónico se forma a partir de la oxidación del tiol, el cual procede del halogenuro.



Problema 13.27 ¿Por qué los mercaptanos son *a*) más ácidos ($K_a \approx 10^{-11}$) que los alcoholes ($K_a \approx 10^{-17}$) y *b*) más nucleofílicos que los alcoholes? ◀

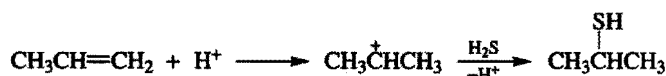
a) Existen más enlaces de H y más fuertes en los alcoholes que producen un debilitamiento del efecto ácido. Además, en las bases conjugadas RS^- y RO^- la carga está más dispersa sobre el S más grande, haciendo de RS^- la base más débil y del RSH el ácido más fuerte (sección 3.11). *b*) El S más grande se polariza con más facilidad que el O más pequeño y, por tanto, es más nucleofílico. Por ejemplo, el RSH participa con más rapidez en reacciones S_N2 que el ROH. Recuerde que entre los aniones halogenuros, la nucleofilicidad también aumenta cuando el tamaño es mayor: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$.

Problema 13.28 Proponga mecanismos para

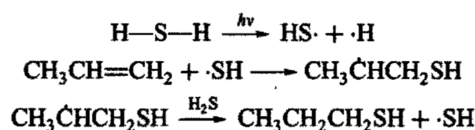


◀

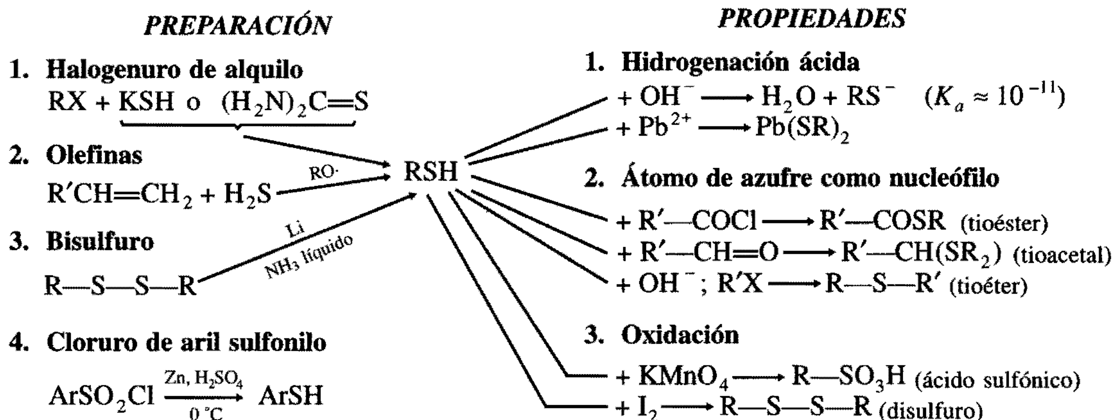
La adición catalizada con ácido tiene un mecanismo iónico (Markovnikov):



La reacción catalizada con peróxido o luz tiene un mecanismo de radical libre (anti-Markovnikov):

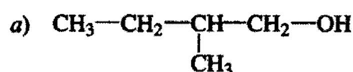


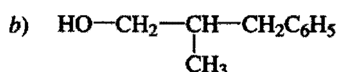
13.6 RESUMEN DE LA QUÍMICA DE LOS TIOLES

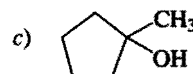


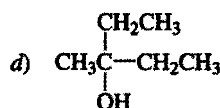
Problemas complementarios

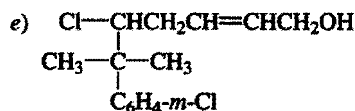
Problema 13.29 Dé los nombres de la IUPAC para los siguientes alcoholes. ¿Cuáles son primarios, secundarios y terciarios?

a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

◀

a) 2-metil-1-butanol, primario. *b*) 2-metil-3-fenil-1-propanol, primario. *c*) 1-metil-1-ciclopentanol, terciario. *d*) 3-metil-3-pentanol, terciario. *e*) 5-cloro-6-metil-6-(3-clorofenil)-2-hepten-1-ol. (La cadena más larga con OH tiene siete C y el prefijo es **hept-**. La numeración comienza al final de la cadena con el OH; por consiguiente, es -1-ol. El anillo aromático sustituyente tiene el Cl en la posición 3, contando a partir del punto de enlace y se deja entre paréntesis para mostrar que el anillo completo está unido a la cadena en el C^6. El Cl en la cadena se encuentra en el C^5.) Primario.

Problema 13.30 Escriba las fórmulas estructurales condensadas y dé los nombres IUPAC para *a*) vinilcarbinol, *b*) difenilcarbinol, *c*) dimetiletilcarbinol, *d*) bencilcarbinol. ◄

a) $H_2C{=}CHCH_2OH$ 2-propen-1-ol (alcohol alílico)
b) $(C_6H_5)_2CH{-}OH$ difenilmetanoll (benzidrol)
c) $(CH_3)_2C{-}OH$ con CH_2CH_3 en el C; 2-metil-2-butanol
d) $C_6H_5{-}\overset{\beta}{C}H_2\overset{\alpha}{C}H_2OH$ 2-feniletanol (β-feniletanol)

Problema 13.31 Los cuatro alcoholes C_4H_9OH isoméricos son

(i) $(CH_3)_3COH$ (ii) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ (iii) $(CH_3)_2CHCH_2OH$ (iv) $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$

Sintetice cada uno de ellos utilizando reacciones diferentes a partir de una reducción, un desplazamiento S_N2, una hidratación y una reacción de Grignard. ◄

La síntesis del isómero terciario, (i), tiene restricciones: no se puede utilizar el desplazamiento S_N2 de un halogenuro terciario porque se presentaría una eliminación; no hay ningún material inicial que se pueda reducir a un alcohol terciario. Se puede utilizar cualquiera de los dos métodos restantes; la reacción de Grignard se elige arbitrariamente.

$$CH_3MgI + (CH_3)_2C{=}O \xrightarrow[\text{de la hidrólisis}]{\text{después}} (CH_3)_3COH$$

El desplazamiento S_N2 sobre el RX correspondiente es mejor para los alcoholes primarios como (ii) y (iii); para esta síntesis se eligió el (*ii*).

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl + OH^- \xrightarrow{-Cl^-} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

El alcohol primario, (iii), y el alcohol secundario, (iv), se pueden preparar a través de cualquiera de las dos síntesis restantes. Sin embargo, la hidratación de un paso con H_3O^+ para dar (iv) es más corta que la hidroboración-oxidación de dos pasos para dar (iii).

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + H_2O^+ \xrightarrow{-H^+} CH_3CH(OH)CH_2CH_3$$

Finalmente, (iii) se obtiene mediante la reducción del grupo RCH=O o RCOOH correspondiente.

$$(CH_3)_2CH_2COOH \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ LiAlH_4} (CH_3)_2CH_2CH_2OH$$

Problema 13.32 Prepare el etil *p*-clorofenilcarbinol con una reacción de Grignard. ◄

Prepare el alcohol secundario $p\text{-}ClC_6H_4CHOHCH_2CH_3$, a partir del RCHO y el R′MgX. Como los grupos en el C carbinol son diferentes, existen dos combinaciones posibles:

1) $$p\text{-}ClC_6H_4\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CH_3CH_2MgCl} p\text{-}ClC_6H_4CHOHCH_2CH_3$$
(el Cl del anillo no ha interferido)

2) $$p\text{-}ClC_6H_4MgBr \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CH_3CH_2CHO} p\text{-}ClC_6H_4CHOHCH_2CH_3$$

El Br es más reactivo que el Cl cuando se produce una reacción de Grignard con el $p\text{-}ClC_6H_4Br$.

Problema 13.33 Dé el producto de la hidroboración-oxidación a partir de *a*) ciclohexeno, *b*) *cis*-2-fenil-2-buteno, *c*) *trans*-2-fenil-2-buteno. ◀

La adición del H_2O está en posición *cis* y es anti-Markovnikov. *Véase* la figura 13-2; en 13-2 *c*) el segundo par de conformaciones muestran el eclipsamiento de los H entre sí y de los Me entre sí. Las conformaciones escalonadas más estables no se muestran.

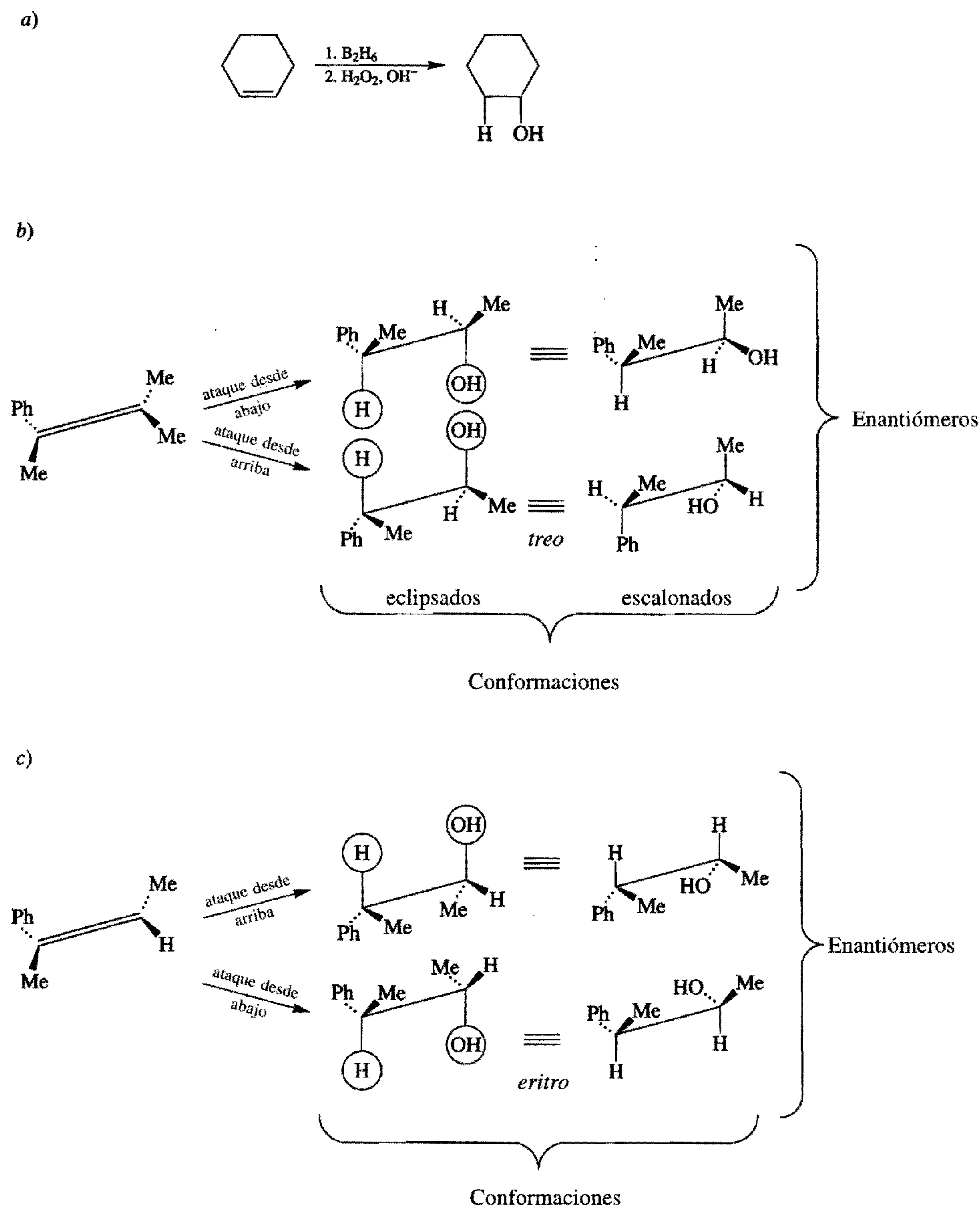
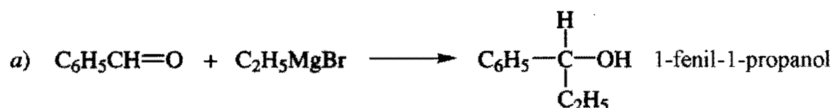
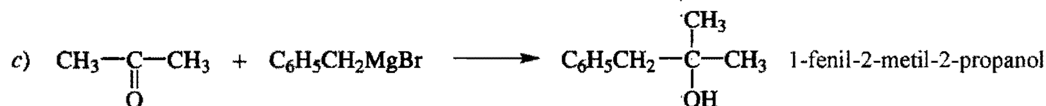


Fig. 13-2

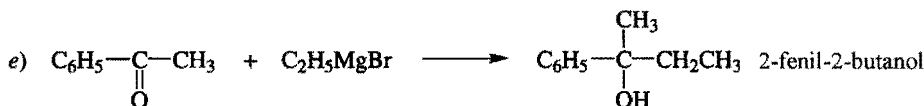
Problema 13.34 Los siguientes reactivos de Grignard y los aldehídos o las cetonas reaccionan y los productos sufren hidrólisis. ¿Qué alcohol se produce en cada caso? *a*) Benzaldehído ($C_6H_5CH{=}O$) y C_2H_5MgBr. *b*) Acetaldehído y bromuro de fenilmagnesio. *c*) Acetona y bromuro de bencilmagnesio. *d*) Formaldehído y bromuro de ciclohexilmagnesio. *e*) Acetofenona ($C_6H_5\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_3$) y bromuro de etilmagnesio. ◄



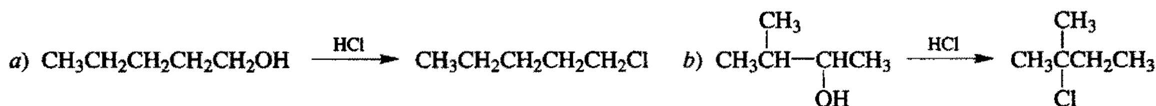


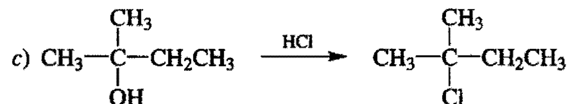






Problema 13.35 Dé el mecanismo en cada caso:

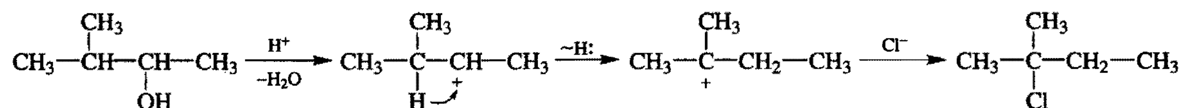




¿Por qué se presenta reordenamiento solamente en *b*)? ◄

a) El mecanismo es S_N2 dado que se sustituye Cl por H_2O, a partir del ROH_2^+ primario.

b) El mecanismo es S_N1.



R^+ secundario (menos estable) R^+ terciario (más estable)

c) Mecanismo S_N1. El $(CH_3)_2\overset{+}{C}CH_2CH_3$ terciario estable reacciona con el Cl^- sin ningún reordenamiento.

Problema 13.36 ¿Por qué la deshidratación del 1-fenil-2-propanol en ácido forma el 1-fenil-1-propeno y no el 1-fenil-2-propeno? ◀

El 1-fenil-1-propeno, $PhCH{=}CHCH_3$, es un alqueno más altamente sustituido y, por tanto, más estable que el 1-fenil-2-propeno, $PhCH_2CH{=}CH_2$. Más importante aún, es más estable porque el doble enlace está conjugado con el anillo.

Problema 13.37 Escriba las fórmulas estructurales para los alcoholes formados por oximercurización-desmercurización a partir de *a*) 1-hepteno, *b*) 1-metilciclohexeno, *c*) 3,3-dimetil-1-buteno. ◀

La adición neta del H_2O es Markovnikov.

a) $CH_3(CH_2)_4CHOHCH_3$ 2-heptanol

b) OH / CH_3 1-metilciclohexanol

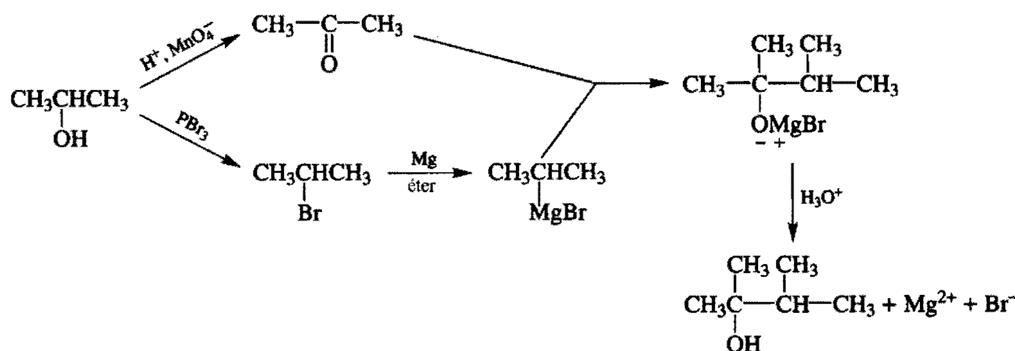
c) $(CH_3)_3CCHOHCH_3$ 3,3-dimetil-2-butanol (no se presenta ningún reordenamiento)

Problema 13.38 Relacione los alcoholes y ácidos que componen los ésteres inorgánicos *a*) $(CH_3)_3COCl$ y *b*) $CH_3CH_2ONO_2$. Nombre los ésteres. ◀

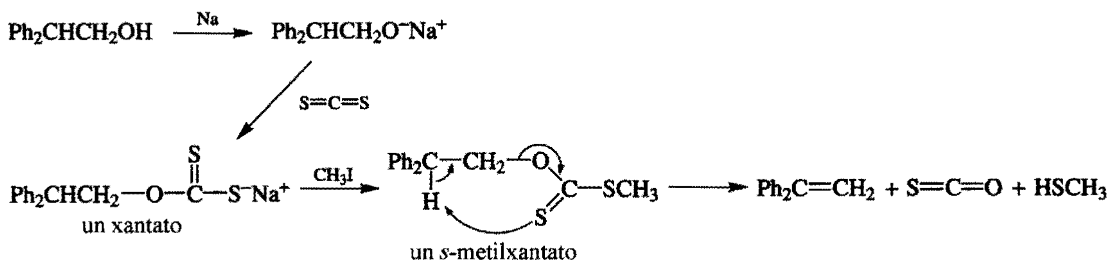
Conceptualmente se hidroliza el O en el enlace heteroatómico mientras se agrega un **H** al O y un **OH** al heteroátomo. *a*) $(CH_3)_3COH$ y **HOCl**, **hipoclorito de *t*-butilo**. *b*) CH_3CH_2OH y **$HONO_2$**, **nitrato de etilo.** El hipoclorito de ter-butilo se usa para clorar hidrocarburos a través de mecanismos de cadena con radical libre.

Problema 13.39 Comenzando con el alcohol isopropílico como el único compuesto orgánico disponible, prepare 2,3-dimetil-2-butanol. ◀

Este alcohol terciario, $(CH_3)_2COHCH(CH_3)_2$, se prepara a partir de un reactivo de Grignard y una cetona.

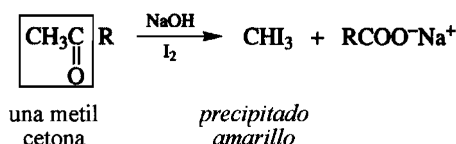


Problema 13.40 Alcoholes como el Ph_2CHCH_2OH se reorganizan cuando se tratan con ácido: se pueden deshidratar calentando sus xantatos de metilo (**reacción de Tschugaev**). La pirólisis procede a través de un estado de transición cíclico. Determine los pasos utilizando Ph_2CHCH_2OH. ◀



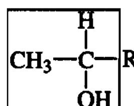
La eliminación es *cis*.

Problema 13.41 Las metilcetonas dan la **prueba del haloformo**:

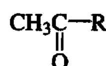


El I_2 también puede oxidar los alcoholes primarios y secundarios a compuestos carbonilo. ¿Cuáles alcoholes butílicos dan positivo en una prueba de haloformo? ◀

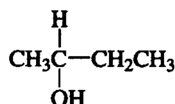
Alcoholes con los grupos



se oxidan a

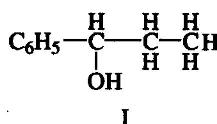


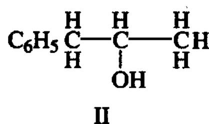
y dan positivo en la prueba. El único alcohol butílico que da un resultado positivo en una prueba es

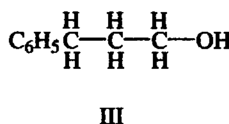


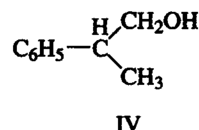
Problema 13.42 Un compuesto, el $C_9H_{12}O$, se oxida bajo condiciones fuertes a ácido benzoico. Reacciona con el CrO_3 y da positivo en una prueba de yodoformo (problema 13.41). ¿Es quiral este compuesto? ◀

Como el ácido benzoico es el producto de la oxidación, el compuesto es un benceno monosustituido, el C_6H_5G. Al eliminar C_6H_5 del $C_9H_{12}O$, se obtiene el C_3H_7O como la fórmula para una cadena lateral saturada. Un resultado positivo en la prueba de CrO_3 significa que existe un grupo OH primario o secundario. Algunas estructuras posibles son:



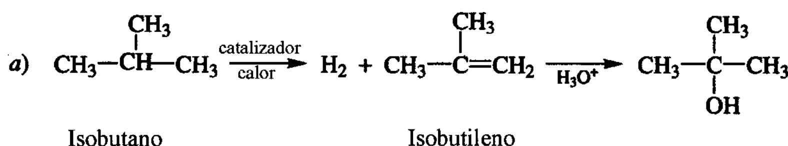


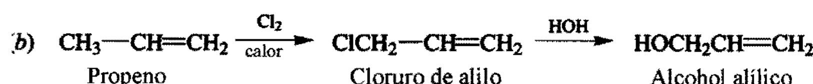


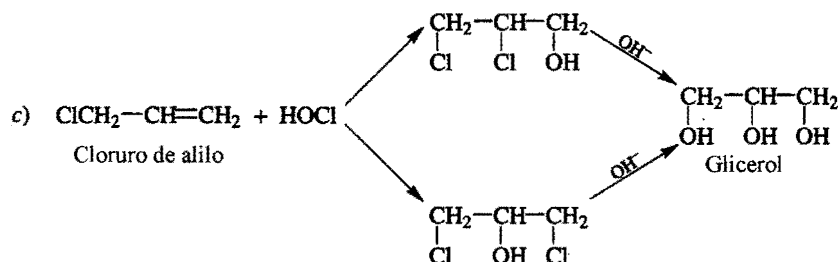


Solamente la forma II tiene el grupo —$CH(OH)CH_3$ necesario para una prueba positiva de yodoformo. II es quiral.

Problema 13.43 Sugiera una posible preparación industrial para *a*) alcohol *t*-butílico, *b*) alcohol alílico, *c*) glicerol ($HOCH_2CHOHCH_2OH$). ◀







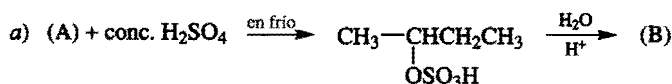
Problema 13.44 Numere desde 1 para el más bajo hasta 5 para el más alto, para indicar la *reactividad relativa* con el HBr para formar bromuros de bencilo a partir de los siguientes alcoholes bencílicos: *a*) *p*-Cl—C_6H_4—CH_2OH, *b*) $(C_6H_5)_2CHOH$, *c*) *p*-O_2N—C_6H_4—CH_2OH, *d*) $(C_6H_5)_3COH$, *e*) $C_6H_5CH_2OH$. ◀

Las diferencias en las velocidades de reacción dependen de la capacidad relativa de los alcoholes protonados para perder H_2O y formar R^+. La estabilidad del R^+ afecta el $\Delta H^\ddagger$ para formar el R^+ incipiente en el estado de transición y determina la velocidad total.

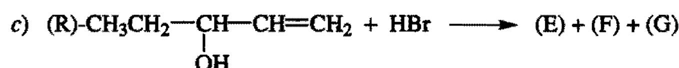
Los grupos que atraen electrones, como el NO_2 y el Cl en la posición *para*, desestabilizan el R^+ al intensificar la carga positiva. El NO_2 de *c*) es más efectivo ya que desestabiliza tanto la resonancia como la inducción, mientras que el Cl de *a*) solamente desestabiliza la inducción. Cuantos más grupos C_6H_5 haya en el C bencílico, tanto más estable es R^+.

a) 2 *b*) 4 *c*) 1 *d*) 5 *e*) 3

Problema 13.45 Indique la fórmula estructural y las denominaciones estereoquímicas para los compuestos orgánicos de la (A) hasta la (G).

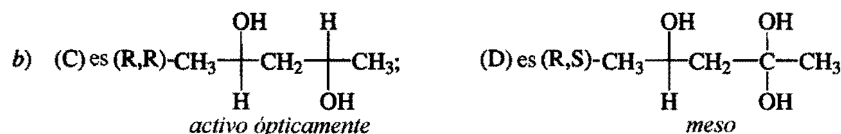






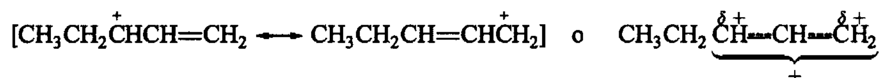
◀

a) (A) está en posición *cis* o *trans*-$CH_3CH{=}CHCH_3$ o $H_2C{=}CHCH_2CH_3$; (B) es *rac*-$CH_3CHOHCH_2CH_3$. El producto intermedio $CH_3C^+HCH_2CH_3$ puede ser atacado desde cada lado por el HSO_4^- para dar un éster de sulfato de hidrógeno racémico ópticamente inactivo que se hidroliza a *rac*-2-butanol.



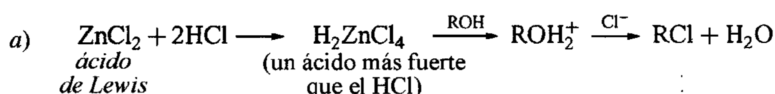
La hidratación sigue la regla de Markovnikov y se forma un nuevo C quiral similar. El C quiral original se mantiene como R, pero el nuevo C quiral puede ser R o S. Los dos diastereómeros no se forman en iguales cantidades [*véase* el problema 5.20 *b*)].

c) (E) es *rac*-$CH_3CH_2CHBrCH{=}CH_2$, (F) es *trans*- y (G) es *cis*-$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2Br$. El R^+ intermedio en esta reacción S_N1 es un catión alílico estabilizado por resonancia (carga deslocalizada).

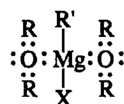


En el segundo paso, el Br^- ataca a cualquiera de los C cargados positivamente para dar uno de los tres productos. Como R^+ es plano, el C quiral en (E) puede ser R o S. (E) es racémico. (F) es el principal producto porque es el más estable (*trans* y disustituido).

Problema 13.46 ¿Cómo explica la teoría de Lewis sobre ácidos y bases, las funciones de *a*) $ZnCl_2$ en el reactivo de Lucas?; *b*) ¿el éter como un solvente en el reactivo de Grignard? ◀



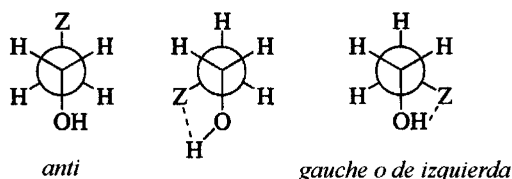
b) El R'MgX actúa como un ácido de Lewis porque el Mg puede coordinarse con un par de electrones no compartido de cada C de dos moléculas de éter, para formar un compuesto de adición, el



que es soluble en éter.

Problema 13.47 Trace las proyecciones de Newman para las conformaciones de los siguientes etanoles sustituidos y prediga sus poblaciones relativas: *a*) FCH_2CH_2OH, *b*) $H_2NCH_2CH_2OH$, *c*) $BrCH_2CH_2OH$. ◀

Si los sustituyentes F, H_2N y Br están identificados como Z, las conformaciones se pueden generalizar como *anti* o *de izquierda (gauche)*.



Para *a)* y *b*), la conformación de izquierda (*gauche*) es la conformación más estable y tiene la población más grande debido al enlace del H con el F y el N. La conformación *anti* es más estable en c*)* porque no hay enlace del H con el Br, y la repulsión dipolo-dipolo hace que el grupo OH y el Br se encuentren tan lejos uno de otro como sea posible.

Problema 13.48 Deduzca la estructura de un compuesto $C_4H_{10}O$, que da los siguientes datos de rmn: $\delta = 0.8$ (doblete, seis H), $\delta = 1.7$ (multiplete complejo, un H), $\delta = 3.2$ (doblete, dos H) y $\delta = 4.2$ (singulete, un H; desaparece después de agitar la muestra con D_2O). ◀

El singulete en $\delta = 4.2$, que desaparece después de agitar con D_2O, es del O<u>H</u> (problema 13.28). El compuesto tiene que ser uno de los cuatro alcoholes butílicos. Solamente el alcohol isobutílico $(CH_3)_2CHCH_2OH$ tiene seis H equivalentes (dos grupos CH_3), que explican el doblete de las seis H en $\delta = 0.8$, el multiplete de un H en $\delta = 1.7$, y el doblete de dos H que está más desprotegido (más campo abajo) en $\delta = 3.2$, debido al O que atrae electrones.

Problema 13.49 El intento por retirar agua del etanol mediante destilación fraccionada produce etanol de 95%, un **azeótropo** que hierve a una temperatura constante de 78.15 °C; tiene un punto de ebullición más bajo que el agua (100 °C) o el etanol (78.3 °C). Una mezcla líquida es un azeótropo si produce vapor con la misma composición. ¿Cómo se remueve el H_2O restante al hervir 95% de etanol con Mg? ◀



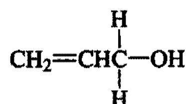
El etano anhidro, llamado **absoluto**, ahora se destila a partir del $Mg(OH)_2$ insoluble.

Problema 13.50 Explique por qué el pico más prominente (base) del 1-propanol se encuentra en *m/e* = 31, mientras que el del alcohol alílico está en *m/e* = 57. ◀

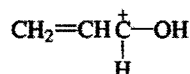
El CH_3CH_2—CH_2OH^+ se rompe principalmente en



(*m/e* = 31) y no en $CH_3CH_2\overset{+}{C}HOH$ + H·, debido a que el enlace C—C es más débil que el de C—H. En el alcohol alílico,



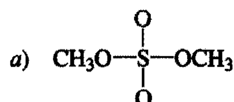
el enlace C—H se rompe para dar



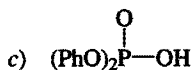
(*m/e* = 57). Este catión se estabiliza mediante el enlace CH_2=CH y el O.

Problema 13.51 Ácidos inorgánicos como H_2SO_4, H_3PO_4 y HOCl (ácido hipocloroso) proceden de ésteres. Escriba las fórmulas estructurales para *a*) sulfato de dimetilo, *b*) fosfato tribencílico, *c*) hidrógeno fosfato de difenilo, *d*) nitrito de *t*-butilo, *e*) hidrógeno sulfato de laurilo (el alcohol laurílico es *n*-$C_{11}H_{23}CH_2OH$), *f*) lauril sulfato de sodio. ◀

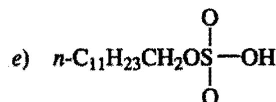
Al reemplazar el H del grupo OH de un ácido se obtiene un éster.





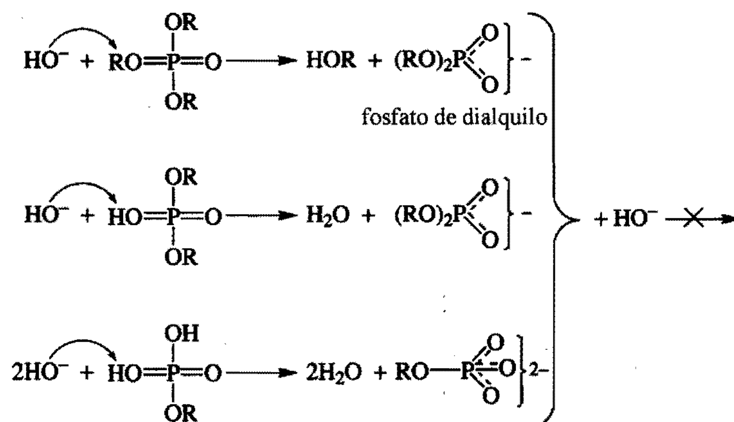








Problema 13.52 Explique por qué los fosfatos de trialquilo se hidrolizan rápidamente con el OH^- a sales de fosfato de dialquilo, mientras que los hidrógeno fosfatos de dialquilo y los dihidrógeno fosfatos de dialquilo resisten la hidrólisis alcalina. ◄



Los hidrógeno fosfatos son ácidos moderadamente fuertes y reaccionan con bases para formar aniones (bases conjugadas). La repulsión entre especies con carga negativa evita una reacción posterior entre estos aniones y el OH^-.

Problema 13.53 El espectro ir del RSH muestra una banda de estiramiento débil del enlace—S—H cercana a 2600 cm^{-1} que no se corre de manera significativa con la concentración o naturaleza del solvente. Explique la diferencia en el comportamiento de los enlaces S—H y O—H. ◄

El enlace S—H es más débil que el enlace O—H y, por consiguiente, absorbe a una frecuencia más baja. Existen pocos o ningún puente de H en el enlace S—H y, a diferencia del enlace O—H, hay poco cambio en la frecuencia de absorción de la dilución.

CAPÍTULO 14

Éteres, epóxidos, glicoles y tioéteres

A. ÉTERES

14.1 INTRODUCCIÓN Y NOMENCLATURA

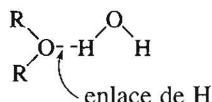
Los **éteres simples (simétricos)** tienen la fórmula general R—O—R o Ar—O—Ar; los **éteres mixtos (asimétricos)** son R—O—R′ o Ar—O—Ar′ o Ar—O—R. El sistema derivado nombra a R y Ar como palabras separadas y agrega la palabra "éter". En el sistema de la IUPAC, los éteres (ROR) se nombran como alcoxi alcanos sustituidos (RO-). Los éteres cíclicos tienen por lo menos un O en un anillo.

Problema 14.1 Dé un nombre derivado y el nombre de la IUPAC para los siguientes éteres: *a*) $CH_3OCH_2CH_2$-CH_2CH_3, *b*) $(CH_3)_2CHOCH(CH_3)CH_2CH_3$, *c*) $C_6H_5OCH_2CH_3$, *d*) *p*-$NO_2C_6H_4OCH_3$, *e*) $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$. ◀

a) Éter metil *n*-butílico, 1-metoxibutano. *b*) *sec*-Butil isopropil éter, 2-isopropoxibutano. (Seleccione la cadena de C más larga como la raíz del alcano.) *c*) Etil fenil éter, etoxibenceno (comúnmente llamado **fenetol**). *d*) Metil *p*-nitrofenil éter, 4-nitrometoxibenceno (o *p*-**nitroanisol**). *e*) 1,2-dimetoxietano.

Problema 14.2 Explique lo siguiente. *a*) Los éteres tienen momentos dipolares significativos (≈1.18D). *b*) Los éteres tienen puntos de ebullición más bajos que sus alcoholes isoméricos. *c*) La solubilidad en el agua de los éteres y de los alcoholes isoméricos es comparable. ◀

a) El ángulo de enlace del enlace C—O—C es alrededor de 110° y los momentos dipolares de los dos enlaces C—O no se anulan. *b*) La ausencia del grupo OH en los éteres excluye el puente de H y, por consiguiente, no hay ninguna fuerza de atracción intermolecular fuerte entre las moléculas del éter como sí la hay entre las moléculas del alcohol. La débil polaridad de los éteres no tiene ningún efecto apreciable. *c*) El O de los éteres puede experimentar puente de H con el H del H_2O.



14.2 PREPARACIÓN

ÉTERES SIMPLES

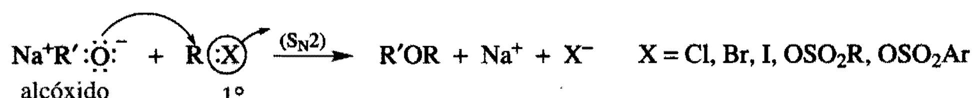
1. **Deshidratación intermolecular de alcoholes** (*véase* la sección 13.3)
2. **Halogenuros de alquilo secundarios con óxido de plata**



$$2(CH_3)_2CHCl + Ag_2O \longrightarrow (CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2 + 2AgCl$$

ÉTERES MIXTOS

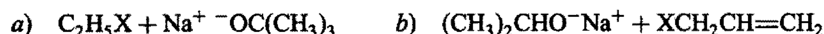
1. ***Síntesis de Williamson***



$$Na^+R'\ddot{O}:^- + R(:X) \xrightarrow{(S_N2)} R'OR + Na^+ + X^- \quad X = Cl, Br, I, OSO_2R, OSO_2Ar$$

alcóxido 1°

Problema 14.3 Especifique y explique su elección de un alcóxido y un halogenuro de alquilo para preparar los siguientes éteres mediante la reacción de Williamson: *a*) $C_2H_5OC(CH_3)_3$, *b*) $(CH_3)_2CHOCH_2CH{=}CH_2$. ◀

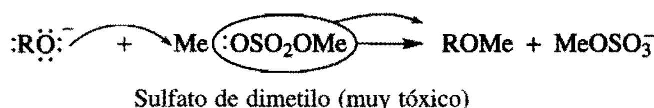


a) $C_2H_5X + Na^+\ ^-OC(CH_3)_3$ *b*) $(CH_3)_2CHO^-Na^+ + XCH_2CH{=}CH_2$

Los halogenuros de alquilo secundarios y terciarios rápidamente sufren eliminaciones E2 con alcóxidos fuertemente básicos para formar alquenos. Por tanto, para preparar éteres mixtos como los de *a*) y *b*), los grupos alquilo primarios deben proceder del RX y los grupos alquilo secundarios y terciarios del alcóxido.

Problema 14.4 Muestre cómo se utiliza el sulfato de dimetilo, $MeOSO_2OMe$, en lugar de los halogenuros de alquilo en las síntesis de Williamson de los éteres metílicos. ◀

Los sulfatos de alquilo son bases conjugadas de los ácidos alquil sulfúricos muy fuertemente ácidos y son muy buenos grupos salientes. El sulfato de dimetilo es menos costoso que el CH_3I, el único halogenurmetílico líquido a temperatura ambiente. En las síntesis de laboratorio resulta más fácil usar los líquidos que los gases.

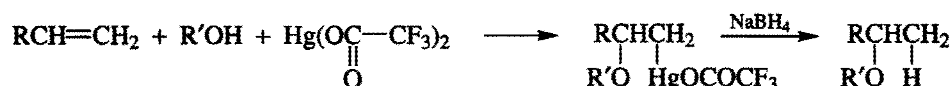


$$:R\ddot{O}:^- + Me(:OSO_2OMe) \longrightarrow ROMe + MeOSO_3^-$$

Sulfato de dimetilo (muy tóxico)

2. **Alcoximercurización-desmercurización** (sección 13.2 para la preparación de ROH)

Mientras que la mercurización-desmercurización de alquenos en presencia de agua da alcoholes, en solventes alcohólicos (libres de H_2O) produce éteres. Estas reacciones en presencia de solventes nucleofílicos como el agua y los alcoholes son ejemplos de la **solvomercurización**. Las sales mercúricas que usualmente se utilizan son el acetato, $Hg(OAc)_2$ (el —OAc es una abreviatura del —OC(=O)CH$_3$ o el trifluoracetato, $Hg(OCOCF_3)_2$.



$$RCH{=}CH_2 + R'OH + Hg(OC(=O){-}CF_3)_2 \longrightarrow RCH(OR')CH_2HgOCOCF_3 \xrightarrow{NaBH_4} RCH(OR')CH_2H$$

Problema 14.5 Sugiera un mecanismo consistente con las observaciones siguientes para la solvomercurización del $RCH{=}CH_2$ con R'OH en presencia del $Hg(OAc)_2$, que conduzca a la formación del $RCH(OR')CH_2Hg(OAc)$: (i) sin transposición, (ii) adición de Markovnikov, (iii) adición *anti* y (iv) reacción con solventes nucleofílicos ◀

La ausencia de transposición o reordenamiento excluye un producto intermedio carbocationia. La adición *anti* estereoselectiva se parece a un producto intermedio del tipo ion de bromonio, que en este caso es un ion de anillo de **mercurio** de tres miembros. La adición Markovnikov es *anti* regioselectiva y requiere de un ataque posterior del tipo S_N1 por parte del solvente nucleofílico en el C más sustituido del anillo: el C que soporta la mayoría de la carga + parcial (δ^+). El ataque frontal es bloqueado por el grupo HgOAc grande.

$$RCH{=}CH_2 + Hg(OAc)_2 \longrightarrow RCH\overset{+}{\cdots}CH_2\ (\text{puente } HgOAc) \xrightarrow[-H^+]{HOR'} RCH(OR')CH_2HgOAc$$

Aunque el paso de mercurización es estereoespecífico, el paso de desmercurización reductiva no y, por tanto, tampoco lo es la reacción general.

Problema 14.6 Determine el alqueno y el alcohol necesarios para preparar los siguientes éteres a través de alcoximercurización-desmercurización: *a*) éter diisopropílico, *b*) 1-metil-1-metoxiciclopentano, *c*) 1-fenil-1-etoxipropano, *d*) éter di-*t*-butílico. ◀

a) $CH_2{=}CHCH_3$ y $CH_3CH(OH)CH_3$ dan $(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$.

b) 1-metilciclopenteno (CH_3) y CH_3OH dan 1-metil-1-metoxiciclopentano (H_3C, OCH_3).

c) $PhCH{=}CHCH_3$ y CH_3CH_2OH dan $PhCH(OCH_2CH_3)CH_2CH_3$. Aunque cada C con doble enlace es secundario, el ROH se enlaza preferencialmente con el C bencílico con carga más positiva.

d) Los éteres con dos grupos alquilo terciarios no se pueden sintetizar con rendimientos aceptables debido a que tienen un impedimento estérico severo.

Problema 14.7 Dé los mecanismos *a*) S_N2 y *b*) S_N1 para la formación de ROR a partir del ROH en H_2SO_4 concentrado. ◀

a) 1) $\underset{\text{base}_1}{ROH} + \underset{\text{ácido}_2}{H_2SO_4} \longrightarrow \underset{\text{ácido}_1}{R{:}OH_2^+} + \underset{\text{base}_2}{HSO_4^-}$

2) $ROH + R{:}OH_2^+ \longrightarrow R\overset{+}{O}(H)R + H_2O$

ácido conjugado de un éter

3) $R\overset{+}{O}(H)R + HSO_4^-\ (\text{o } ROH) \longrightarrow ROR + H_2SO_4\ (\text{o } ROH_2^+)$

b) 1) Es igual al 1) de *a*)

2) $R{:}OH_2^+ \longrightarrow R^+ + H_2O$

3) $ROH + R^+ \longrightarrow R\overset{+}{O}(H)R$

4) Es igual al 3) de *a*)

Problema 14.8 Compare los mecanismos para la formación de un éter a través de deshidratación molecular de *a*) alcoholes primarios, *b*) alcoholes terciarios y *c*) alcoholes secundarios. ◀

a) Para los alcoholes primarios el mecanismo es S_N2, con alcohol como el nucleófilo atacante y agua como el grupo saliente. No habría transposición.

b) El mecanismo para los alcoholes terciarios es el S_N1. Sin embargo, un carbocatión terciario como el Me_3C^+ no puede reaccionar con el Me_3COH, el alcohol terciario padre o cualquier otro ROH terciario debido a un severo impedimento estérico. Puede reaccionar con un RCH_2OH primario si un alcohol de esta clase está presente.



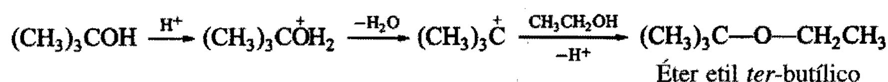
El carbocatión terciario también puede eliminar rápidamente el H^+ para dar un alqueno, $Me_2C{=}CH_2$.

c) Los alcoholes secundarios reaccionan de ambas maneras. Se pueden presentar transposiciones cuando reaccionan a través del mecanismo S_N1, debido a que el producto intermedio es un carbocatión.

Problema 14.9 Liste los éteres formados en la reacción entre el H_2SO_4 concentrado y cantidades equimolares del etanol y *a)* metanol, *b) ter*-butanol. ◀

a) Estos alcoholes primarios reaccionan a través de mecanismos S_N2 para dar una mezcla de tres éteres: $C_2H_5OC_2H_5$ a partir del $2C_2H_5OH$, el CH_3OCH_3 a partir del $2CH_3OH$, y el $C_2H_5OCH_3$ a partir del C_2H_5OH y CH_3OH.

b) Esta es una reacción S_N1.



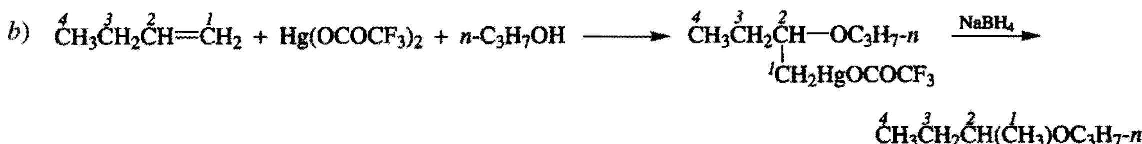
La reacción entre el $(CH_3)_3C^+$ y el $(CH_3)_3COH$ tiene impedimento estérico y ocurre mucho menos rápido.

Problema 14.10 Utilice cualquier material inicial para sintetizar los siguiente éteres, seleccionando entre deshidratación intermolecular, síntesis de Williamson y alcoximercurización-desmercurización. Justifique el método que elija.



a) Uso de la síntesis de Williamson; $CH_3(CH_2)_3Cl + C_2H_5O^-Na^+$. Como la alcoximercurización es una adición Markovnikov, no se puede utilizar para preparar un éter en donde ambos R son primarios. A menos que uno de los R pueda formar un R^+ estable, la deshidratación molecular no se puede utilizar para sintetizar un éter mixto.

b)

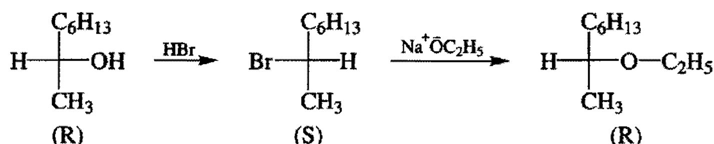


Esto es mejor que la síntesis de Williamson porque no hay reacción de eliminación que compita.

c) Deshidratación; Ciclohexil—OH $\xrightarrow{H_2SO_4}$ (Ciclohexil)$_2$O. Este es un éter simple.

Problema 14.11 El (*R*)-2-octanol y su éter etílico son levorrotatorios. Indique la configuración y el signo de rotación del éter etílico preparado a partir de este alcohol: *a)* reaccionando con Na y luego con C_2H_5Br; *b)* reaccionando en un solvente de baja constante dieléctrica con HBr concentrado y luego con $C_2H_5O^-Na^+$. ◀

a) En esta reacción no se rompe ningún enlace con el C quiral del alcohol; así, la configuración *R* no cambia pero la rotación es indeterminada. *b)* Estas condiciones para la reacción del alcohol con el HBr favorecen un mecanismo S_N2 para que el C quiral se invierta. El ataque del RO^- también es S_N2 y el resultado neto de las dos inversiones es la retención de la configuración. De nuevo, la rotación es impredecible.



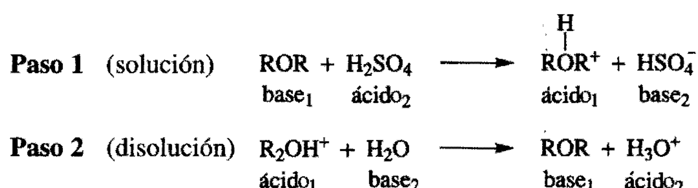
14.3 PROPIEDADES QUÍMICAS

BASICIDAD DE BRÖNSTED Y DE LEWIS

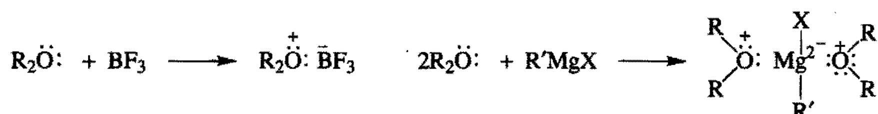
Los éteres se cuentan entre los grupos funcionales menos reactivos frente a los reactivos utilizados en la química orgánica (para una subclase excepcional, *véase* la sección 14.6). Esta propiedad, junto con su capacidad para disolver compuestos no polares, los convierte en buenos solventes para los compuestos orgánicos. En razón de los pares de electrones no compartidos, el —Ö— es un sitio básico, y los éteres son protonados por ácidos fuertes, como H_2SO_4 concentrado, para formar cationes oxonio, R_2OH^+. Los éteres también reaccionan con ácidos de Lewis.

Problema 14.12 *a)* ¿Por qué los éteres se disuelven en H_2SO_4 frío y concentrado, y se separan cuando se agrega agua a la solución? *b)* ¿Por qué los éteres se utilizan como solventes para el BF_3 y el reactivo de Grignard? ◀

a) El agua es una base más fuerte que el éter y remueve el protón del éter protonado.



b) El BF_3 y el RMgX son ácidos de Lewis que comparten un par de electrones del —Ö— los éteres.



Observe que dos moléculas de éter se coordinan con un átomo de Mg.

CLIVAJE

Los éteres se rompen a través de HI concentrado (ROR + HI ⟶ ROH + RI). Con exceso de HI, se forman dos moles de RI (ROR + 2HI ⟶ 2RI).

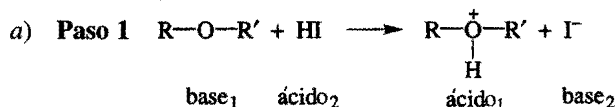
Problema 14.13 Identifique los éteres que se rompen con HI en exceso para producir *a)* $(CH_3)_3CI$ y $CH_3CH_2CH_2I$, *b)* yoduros de ciclohexilo y de metilo, *c)* $I(CH_2)_5I$. ◀

a) $(CH_3)_3COCH_2CH_2CH_3$

b) ciclohexilo—O—CH_3

c) El diyoduro con átomos de I en los C terminales indica la formación de un éter cíclico, (anillo de seis miembros con O)

Problema 14.14 *a)* Muestre cómo puede proceder el clivaje de éteres con HI a través de un mecanismo S_N2 o S_N1. *b)* ¿Por qué el HI es mejor reactivo que el HBr para este tipo de reacción? *c)* ¿Por qué las reacciones con exceso de HI producen dos moles de RI? ◀



$$\textbf{Paso 2 para } S_N2 \quad I^- + R\text{—}\overset{\overset{H}{|}}{\underset{+}{O}}\text{—}R' \xrightarrow{\text{lento}} RI + HOR' \quad (\text{R es } 1°)$$

$$\textbf{Paso 2 para } S_N1 \quad R\overset{\overset{H}{|}}{\underset{+}{O}}R' \xrightarrow{\text{lento}} R^+ + R'OH \quad (\text{R es } 3°)$$

$$\textbf{Paso 3 para } S_N1 \quad R^+ + I^- \longrightarrow RI$$

b) El HI es un ácido más fuerte que el HBr y da una concentración mayor del ion oxonio.

$$R\text{—}\overset{\overset{H}{|}}{\underset{+}{O}}\text{—}R$$

El I^- también es un mejor nucleófilo en las reacciones S_N2 que el Br^-.

c) El primer ROH que se forma reacciona de manera típica con el HI para dar el RI.

Problema 14.15 Explique las siguientes observaciones:

$$(CH_3)_3COCH_3 \xrightarrow[\text{éter}]{(1)\ \text{HI anhidro}} CH_3I + (CH_3)_3COH$$

$$(CH_3)_3COCH_3 \xrightarrow[\text{solución acuosa}]{(2)\ \text{HI en}} CH_3OH + (CH_3)_3CI$$

◀

La alta polaridad del solvente (H_2O) en la reacción (2) favorece un mecanismo S_N1 que da el R^+ terciario.

$$CH_3\overset{\overset{H}{|}}{\overset{+}{O}}C(CH_3)_3 \longrightarrow CH_3OH + (CH_3)_3C^+ \xrightarrow{I^-} (CH_3)_3CI$$

La baja polaridad del solvente (éter) en la reacción (1) favorece el mecanismo S_N2, y el nucleófilo I^-ataca el C primario del grupo CH_3.

$$I^- + CH_3\overset{\overset{H}{|}}{\underset{+}{O}}C(CH_3)_3 \longrightarrow CH_3I + HOC(CH_3)_3$$

SUSTITUCIÓN DEL RADICAL LIBRE

Los éteres sufren sustitución de radical libre de un H en el C α, $\text{—}\overset{\overset{H}{|}}{\underset{|}{C^{\alpha}}}\text{—O—}$.

Problema 14.16 ¿Puede explicar la resonancia la sustitución preferencial del radical en el C-α de los éteres?◀

El radical intermedio α R$\dot{C}$HOR no se estabiliza con la deslocalización de la densidad electrónica por medio del O adyacente a través del enlace π extendido. Una estructura de resonancia tendría 9 electrones en el O.

$$\left[R\underset{\underset{H}{|}}{\dot{C}}\text{—}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\text{—}R \;\not\longleftrightarrow\; R\underset{\underset{H}{|}}{C}=\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\text{—}R \right]$$

Problema 14.17 *a)* Dé un mecanismo para la formación de los hidroperóxidos sólidos explosivos, por ejemplo,

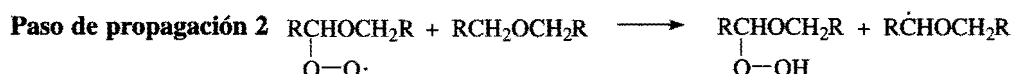


a partir de éteres y O_2. *b)* ¿Por qué los éteres se deben purificar antes de la destilación? ◀

a)







b) Un éter puede contener hidroperóxidos que se concentran cuando el éter se destila, los cuales pueden, entonces, explotar. Con frecuencia, los éteres se purifican mezclándolos con una solución de $FeSO_4$, que reduce los hidroperóxidos a los alcoholes no explosivos (ROOH → ROH).

Problema 14.18 ¿La formación del peróxido ocurre más rápidamente con el $(RCH_2)_2O$ o con el $(R_2CH)_2O$? ◀

Con el $(R_2CH)_2O$ porque el radical secundario es más estable y se forma más rápido.

SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA DE ÉTERES DE ARILO

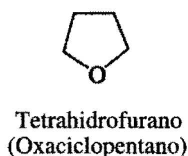
El grupo —OR es un grupo orientador *op* moderadamente activante (problema 11.8).

Problema 14.19 Dé los principales productos de *a)* la mononitración del *p*-metilfenetol, *b)* la monobromación de *p*-metoxifenol. ◀

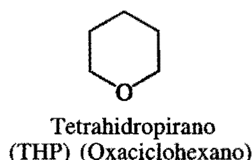
a) Como el OR es un grupo activante más fuerte que los grupos R, el NO_2 ataca la posición *orto* en el —OC_2H_5; el producto es 2-nitro-4-metilfenetol. *b)* El OH es un grupo activante más fuerte que los grupos OR; el producto es el 2-bromo-4-metoxifenol.

14.4 ÉTERES CÍCLICOS

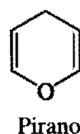
Como se muestra a continuación, la química de los éteres cíclicos es similar a la de los éteres de cadena abierta.



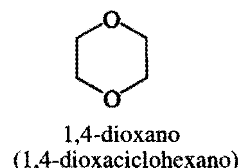
Tetrahidrofurano (Oxaciclopentano)



Tetrahidropirano (THP) (Oxaciclohexano)



Pirano



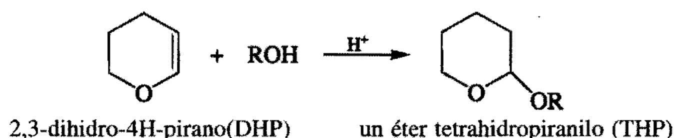
1,4-dioxano (1,4-dioxaciclohexano)

Problema 14.20 ¿Cuál alcohol sufriría por deshidratación para dar *a)* THP y *b)* 1,4-dioxano? ◀

a) Como el producto es un éter cíclico, el material inicial tiene que ser un diol con grupos OH en los C terminales; el diol tiene que contar con cinco grupos CH_2 para equilibrar el número en el THP. El alcohol usado es el $HO(CH_2)_5OH$, 1,5-pentanodiol. Esta es una deshidratación *intramolecular* para formar un éter.

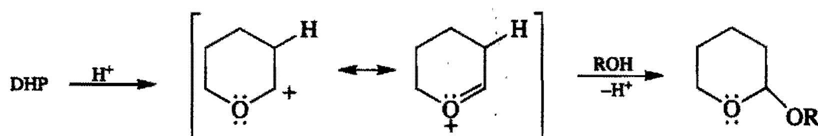
b) El 1,4-dioxano tiene dos grupos de éteres que requieren de la deshidratación entre dos pares de grupos OH. De nuevo, el alcohol inicial tiene que ser un diol pero ahora la deshidratación es *intermolecular*. El alcohol utilizado es el etilenglicol, $HOCH_2CH_2OH$.

Problema 14.21 *a*) Con la ayuda del mecanismo, muestre por qué el DHP a diferencia de los alquenos típicos, pasa rápidamente por la siguiente reacción:



b) ¿Por qué los éteres THP, a diferencia de los éteres ordinarios, se rompen bajo condiciones *moderadamente* ácido-acuosas? ◀

a) El H^+ se agrega al doble enlace C═C para generar un carbocatión con la carga positiva sobre el C que es α para el —Ö— del anillo. Este es un catión bastante estable debido a que la carga positiva se estabiliza mediante la deslocalización de la densidad electrónica del átomo de O.



El sitio nucleofílico (—Ö—) del ROH se enlaza luego con el C^+ del carbocatión para formar un ion onio del éter, el cual cede un protón al solvente alcohol (ROH) y se convierte en el producto éter.

b) El ácido acuoso reversa la reacción de *a*), reformando el mismo producto intermedio carbocatiónico. Este pierde un protón para dar el enlace C═C, en lugar de reaccionar con agua para dar el alcohol muy inestable, análogo del éter.

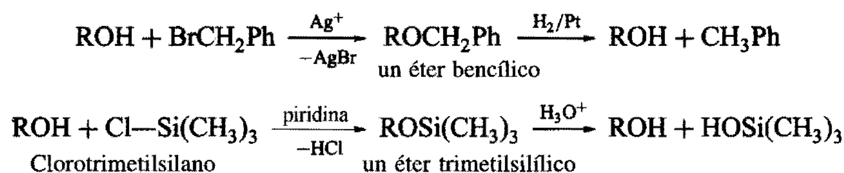
Problema 14.22 Puesto que los éteres THP son, como la mayoría de los demás éteres, estables en las bases, su formación se puede usar para proteger el grupo OH de reaccionar bajo condiciones básicas. Utilizando este hecho, demuestre cómo convertir el $HOCH_2CH_2Cl$ en $HOCH_2CH_2D$ vía el reactivo de Grignard. ◀

$HOCH_2CH_2Cl$ no se puede convertir directamente a la reacción de Grignard debido a la presencia del grupo OH ácido; el producto que se obtiene sería el $HOCH_2CH_3$. La reacción deseada se logra protegiendo al grupo OH como se muestra esquemáticamente:



$$\text{DHP} + HOCH_2CH_2Cl \longrightarrow ClCH_2CH_2O\text{—THP} \longrightarrow DCH_2CH_2O\text{—THP} \longrightarrow DCH_2CH_2OH + \text{DHP}$$

Para generalizar con base en el problema 14.22, un buen **grupo de protección** (i) se une fácilmente; (ii) permite que ocurra la química deseada, y (iii) se puede retirar con facilidad. Otros métodos para proteger los grupos OH involucran a los éteres bencílico y silílico.



$$ROH + BrCH_2Ph \xrightarrow[-AgBr]{Ag^+} \underset{\text{un éter bencílico}}{ROCH_2Ph} \xrightarrow{H_2/Pt} ROH + CH_3Ph$$

$$ROH + \underset{\text{Clorotrimetilsilano}}{Cl\text{—}Si(CH_3)_3} \xrightarrow[-HCl]{\text{piridina}} \underset{\text{un éter trimetilsilílico}}{ROSi(CH_3)_3} \xrightarrow{H_3O^+} ROH + HOSi(CH_3)_3$$

Los **éteres de corona** son éteres cíclicos de anillo grande, con varios átomos de O. Un ejemplo típico es el 18-corona-6 éter, de la figura 14-1 *a*). El primer número en el nombre es el total de átomos en el anillo; el segundo número es el de los átomos de O. Los éteres de corona son excelentes para la solvatación de cationes de sales a través de la formación de enlaces ion-dipolo. El éter del tipo 18-corona-6 es fuertemente complejo y atrapa los K^+ [por ejemplo, a partir del KF, como se muestra en la figura 14-1 *b*)].

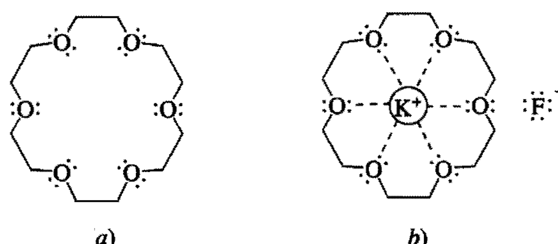
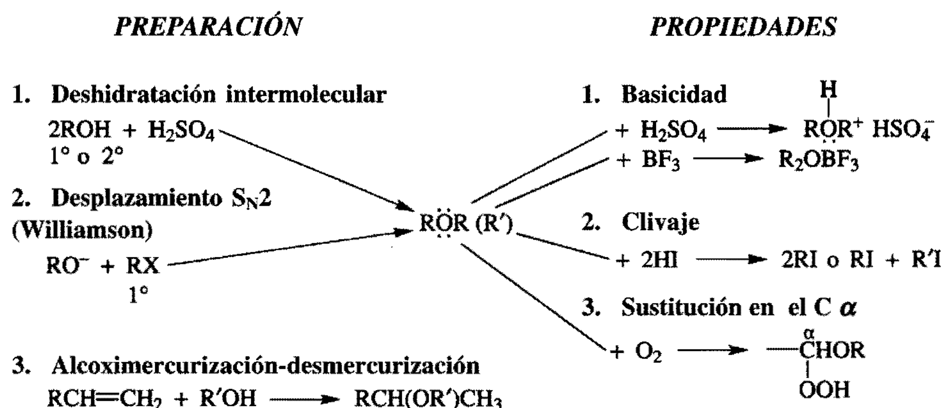


Fig. 14-1

Problema 14.23 Sugiera dos usos sintéticos importantes de los éteres de corona. ◀

1) Permiten la utilización de sales inorgánicas en solventes no polares, un medio con el cual las sales son típicamente incompatibles. 2) El catión de la sal forma un complejo en el centro del éter de corona, dejando al anión "desnudo" y con más reactividad. Estos efectos de los éteres de corona son similares a los que se alcanzan con agentes de transferencia de fase. El anión "desnudo" también se presenta cuando se utilizan solventes apróticos polares.

14.5 RESUMEN DE LA QUÍMICA DE LOS ÉTERES



B. EPÓXIDOS

14.6 INTRODUCCIÓN

Únicos entre los éteres cíclicos son los que cuentan con anillos de tres miembros, los **epóxidos** u **oxiranos**. *Su gran tensión de anillo los hace altamente reactivos.*

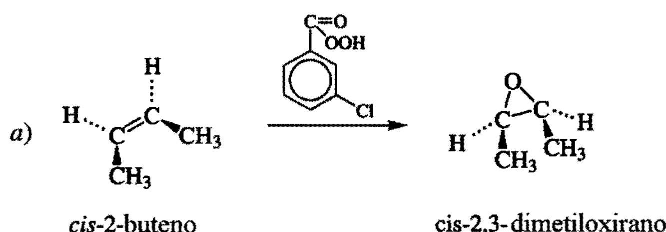
14.7 SÍNTESIS

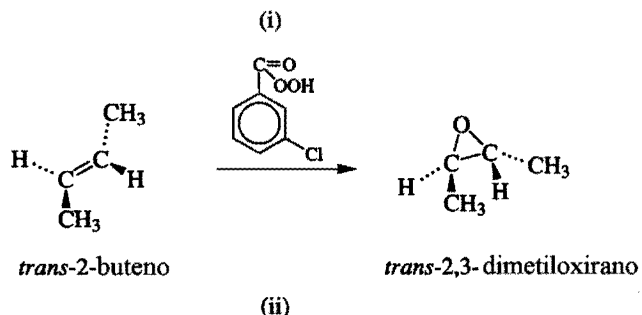
1. A partir de alquenos y un peroxiácido $\mathrm{R\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH}$ (problema 6.28)

(Principalmente, ácido *m*-cloroperoxibenzoico)

Problema 14.24 *a)* Dé la fórmula estructural del epóxido formado cuando el ácido *m*-cloroperoxibenzoico reacciona con (i) *cis*-2-buteno y (ii) *trans*-2-buteno. (Los epóxidos son estereoisómeros.) *b)* ¿Qué puede decir acerca de la estereoquímica de la epoxidación? *c)* ¿Por qué un carbocatión *no es* un producto intermedio? ◀

a)



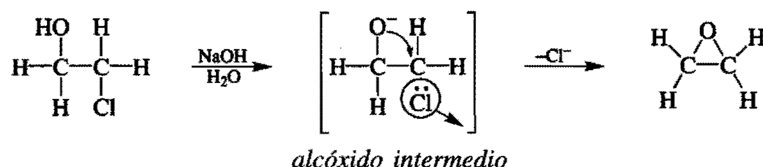


b) La estereoquímica de un alqueno se mantiene en el epóxido. La reacción es una adición *cis* estereoespecífica.

c) Los alquenos *cis-* y *trans-* darían el mismo carbocatión, el cual produciría el mismo producto(s). Probablemente, el mecanismo implica una transferencia de un paso del O hacia el doble enlace, sin productos intermedios.

2. A partir de halohidrinas mediante reacción intramolecular de tipo S_N2

Las halohidrinas, formadas por la adición electrofílica del HO—Cl(Br) a alquenos (problema 6.27), se tratan con bases para dar epóxidos.



alcóxido intermedio

Problema 14.25 ¿Por qué el *trans*-2-clorociclohexanol da un muy buen rendimiento de 1,2-epoxiciclohexano, mientras que el isómero *cis* no da ningún epóxido? ◀

El grupo nucleofílico O^- desplaza al átomo de Cl (como Cl^-) mediante un proceso intramolecular de tipo S_N2, el cual requiere de un ataque por la parte posterior. En el isómero *trans*, el O^- y el Cl están posicionados de manera apropiada para un desplazamiento de esta naturaleza, y se forma el epóxido. En el isómero *cis* no puede ocurrir el ataque por la parte posterior y el epóxido no se forma.

Este rol del O^-, llamado **participación del grupo vecino**, siempre conduce a una inversión de la configuración si el C atacado es un centro quiral (estereocentro).

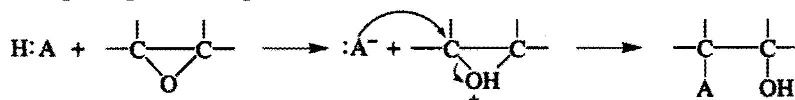
14.8 QUÍMICA

1. Apertura del anillo mediante el mecanismo S_N2

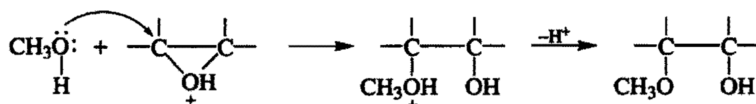
El problema 13.9 *d)* ilustra una reacción de este tipo.

Problema 14.26 Determine el mecanismo de S_N2 para la adición catalizada con ácido y con base para el óxido de etileno, y dé las fórmulas estructurales de los productos de adición de los siguientes compuestos: *a)* H_2O, *b)* CH_3OH, *c)* CH_3NH_2, *d)* CH_3CH_2SH. ◀

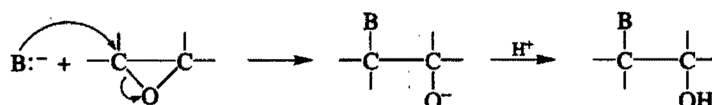
En ácido, el O queda protonado primero.



El epóxido protonado también puede reaccionar con solventes nucleofílicos como el CH_3OH.



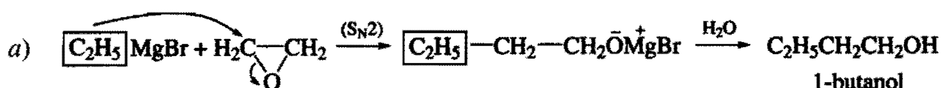
En la base, el anillo se rompe ante el ataque del nucleófilo sobre el C menos sustituido para formar un anión alcóxido, el cual se protona después. La reactividad se atribuye al anillo de tres miembros altamente tensionado, el cual se rompe con rapidez.



a) $HOCH_2CH_2OH$ *b*) $CH_3OCH_2CH_2OH$ *c*) $CH_3NHCH_2CH_2OH$ *d*) $CH_3CH_2SCH_2CH_2OH$

La apertura de los anillos inducida por una base requiere de una base fuerte porque el O^- fuertemente básico se desplaza como parte del alcóxido. La apertura del anillo inducida por un ácido se logra con bases débiles, como los solventes nucleofílicos, porque ahora el OH muy débilmente básico, formado por la protonación del átomo de O, se desplaza como parte de la porción de alcohol del producto.

Problema 14.27 *a*) Dé el producto de la adición de tipo S_N2 del C_2H_5MgBr al óxido de etileno. *b*) ¿Cuál es la utilidad sintética de la reacción de los reactivos de Grignard y el óxido de etileno? ◀

a) 

b) Es un buen método para extender el grupo R del reactivo de Grignard mediante el —CH_2CH_2OH, en un paso.

Problema 14.28 Explique el producto de la siguiente reacción del cloroepóxido del ^{14}C marcado:

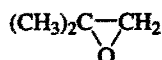
 ◀

El ataque de tipo S_N2 por parte de CH_3O^- en el ^{14}C (menos sustituido) da un producto intermedio alcóxido, $CH_3O^{14}CH_2CH(O^-)CH_2Cl$ que, entonces, desplaza al Cl^- a través de otra reacción S_N2, formando el nuevo epóxido.

2. Apertura del anillo a través del mecanismo S_N1

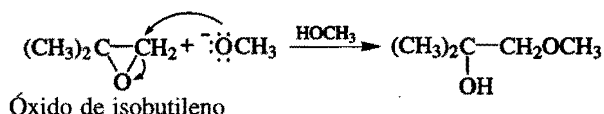
En ácido, el epóxido protonado puede pasar por la apertura del anillo para dar un producto intermedio carbocatiónico.

Problema 14.29 Señale los mecanismos que expliquen los diferentes isómeros formados a partir de la reacción de

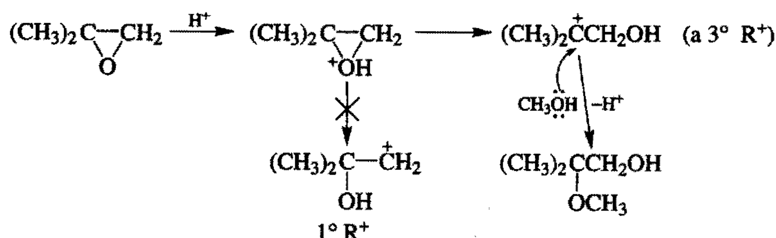


con CH_3OH en medio ácido (H^+) y medio básico (CH_3O^-). ◀

El CH_3O^- reacciona a través de un mecanismo S_N2 atacando al C menos sustituido.



En ácido, el mecanismo S_N1 produce el R^+ terciario más estable, y el solvente nucleofílico forma un enlace con el C más sustituido.



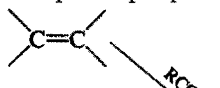
Problema 14.30 Explique el hecho de que (R)-$CH_3CH_2CH\overset{O}{—}CH_2$ reacciona con el CH_3OH en ácido para dar el producto con inversión y muy poca racemización. ◀

Cuando el epóxido protonado sufre la apertura del anillo, la molécula de CH_3OH ataca desde la parte posterior del C^+. El grupo OH cercano recién formado no se ha movido de su línea y bloquea el acercamiento desde el frente. Esto lleva a la inversión en el carbono quiral. Como no hubo cambio en las prioridades del grupo, la configuración en el producto es (S).

14.9 RESUMEN DE LA QUÍMICA DE LOS EPÓXIDOS

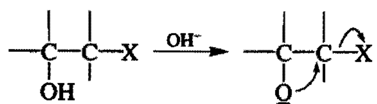
PREPARACIÓN

1. **Oxidación de alquenos mediante peroxiácidos**
   a) Oxidación de alquenos por peroxiácidos



RCO_3H

2. **Reacción de Williamson (halohidrina y base)**

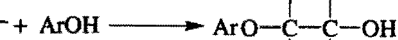


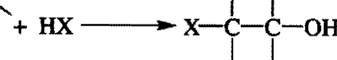
PROPIEDADES

1. **Clivaje catalizado con ácido**

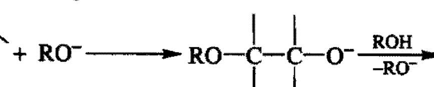






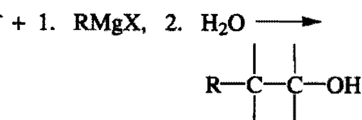


2. **Clivaje catalizado con una base**



RO—C—C—OH

3. **Reactivo de Grignard**

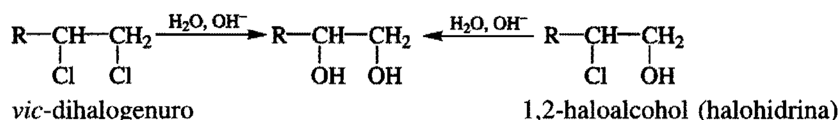


C. GLICOLES

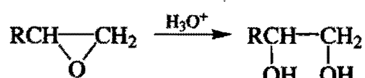
14.10 PREPARACIÓN DE 1,2-GLICOLES

1. **Oxidación de alquenos** (*véase* la tabla 6-1 y problema 6.28)

2. **Hidrólisis de *vic*-dihalogenuros y halohidrinas**

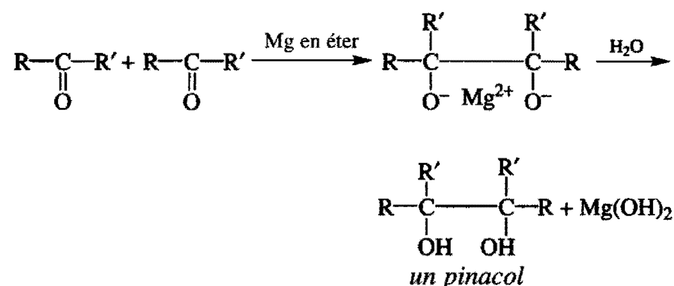


3. **Hidrólisis de epóxidos**

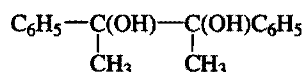


4. **Dimerización reductiva de compuestos carbonilo**

Los glicoles 1,2 simétricos, conocidos como **pinacoles**, se preparan mediante reducción bimolecular de aldehídos o cetonas.



Problema 14.31 ¿Qué compuestos utilizaría usted para preparar el 2,3-difenil-2,3-butanodiol,

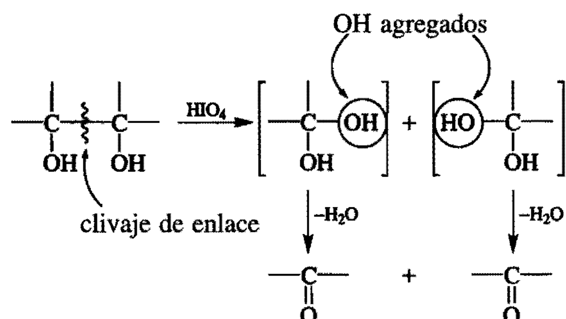


mediante *a*) hidrólisis de halogenuros y *b*) dimerización reductiva de un compuesto carbonilo? ◀

a) $C_6H_5C(CH_3)ClC(CH_3)ClC_6H_5$ o $C_6H_5C(CH_3)ClC(CH_3)OHC_6H_5$, *b*) $C_6H_5COCH_3$.

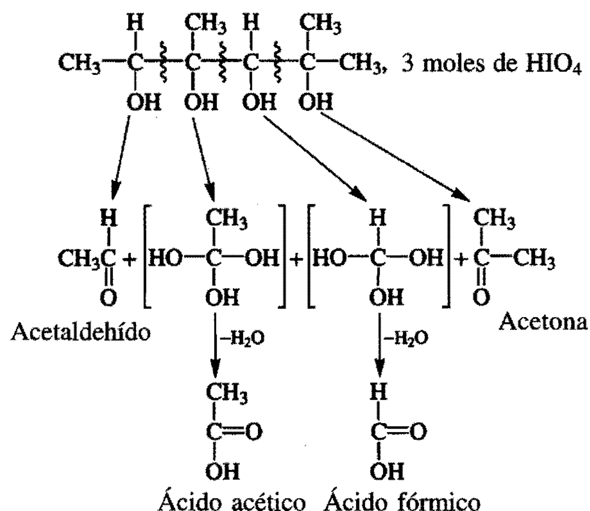
14.11 REACCIONES ÚNICAS DE LOS GLICOLES

1. Clivaje oxidativo del ácido peródico (HIO_4) o del Tetraacetato de plomo ($Pb(Oac)_4$)



Un OH primario produce $H_2C{=}O$; un OH secundario, un aldehído, RCHO; un OH terciario una cetona, $R_2C{=}O$. En polioles, si dos OH vecinos se califican como una "adyacencia", el número de moles de HIO_4 consumidas es el número de tales adyacencias.

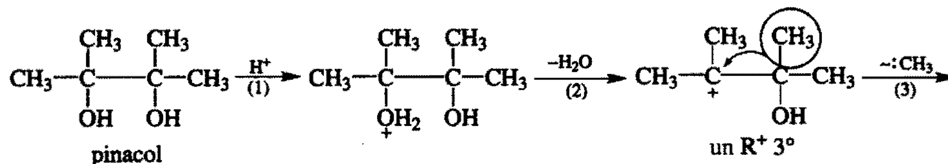
Problema 14.32 Dé los productos y el número de moles de HIO_4 consumido en la reacción con 2,4-dimetil-2,3,4,5-hexanotetrol. Indique las adyacencias con líneas en zigzag. ◀

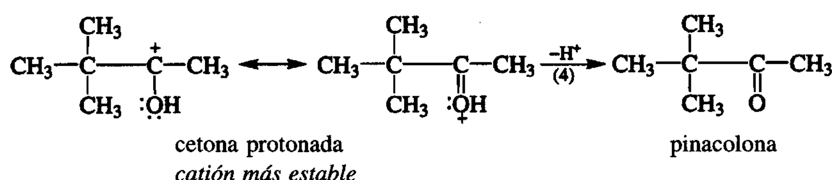


Observe que los enlaces —C—OH de la mitad se oxidan a un —COOH porque los enlaces C—C se rompen en ambos lados.

2. Transposición con pinacol

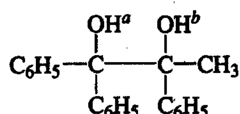
La acidificación de los glicoles produce un aldehído o una cetona a través del reordenamiento de las sustancias. Se presentan cuatro pasos: 1) protonación de un OH; 2) pérdida de H_2O para formar un R^+; 3) 1,2-corrimiento de :H, :R o :Ar para formar un catión más estable; 4) pérdida de H^+ para dar el producto.



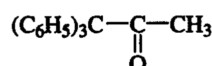


Con glicoles asimétricos, el producto obtenido está determinado principalmente por cuál de los OH se pierde como H_2O para dar el R^+ más estable y, luego, por cuál de los grupo emigra. El orden de **aptitud migratoria** es Ar > H o R.

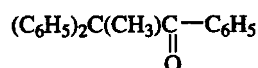
Problema 14.33 Dé la fórmula estructural para el producto principal que se forma por la transposición del pinacol de 1,1,2-trifenil-1,2-propanodiol. Indique el OH protonado y el grupo que emigra. ◀



La pérdida del OH^a produce el $(C_6H_5)_2C^+—C(OH)(C_6H_5)CH_3$. El C_6H_5, y no el CH_3, emigra para formar el



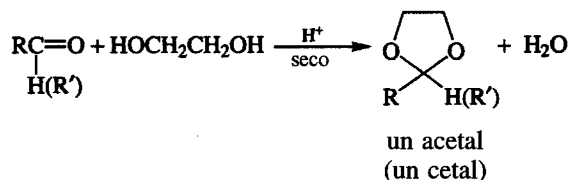
el producto principal. La migración del CH_3 daría



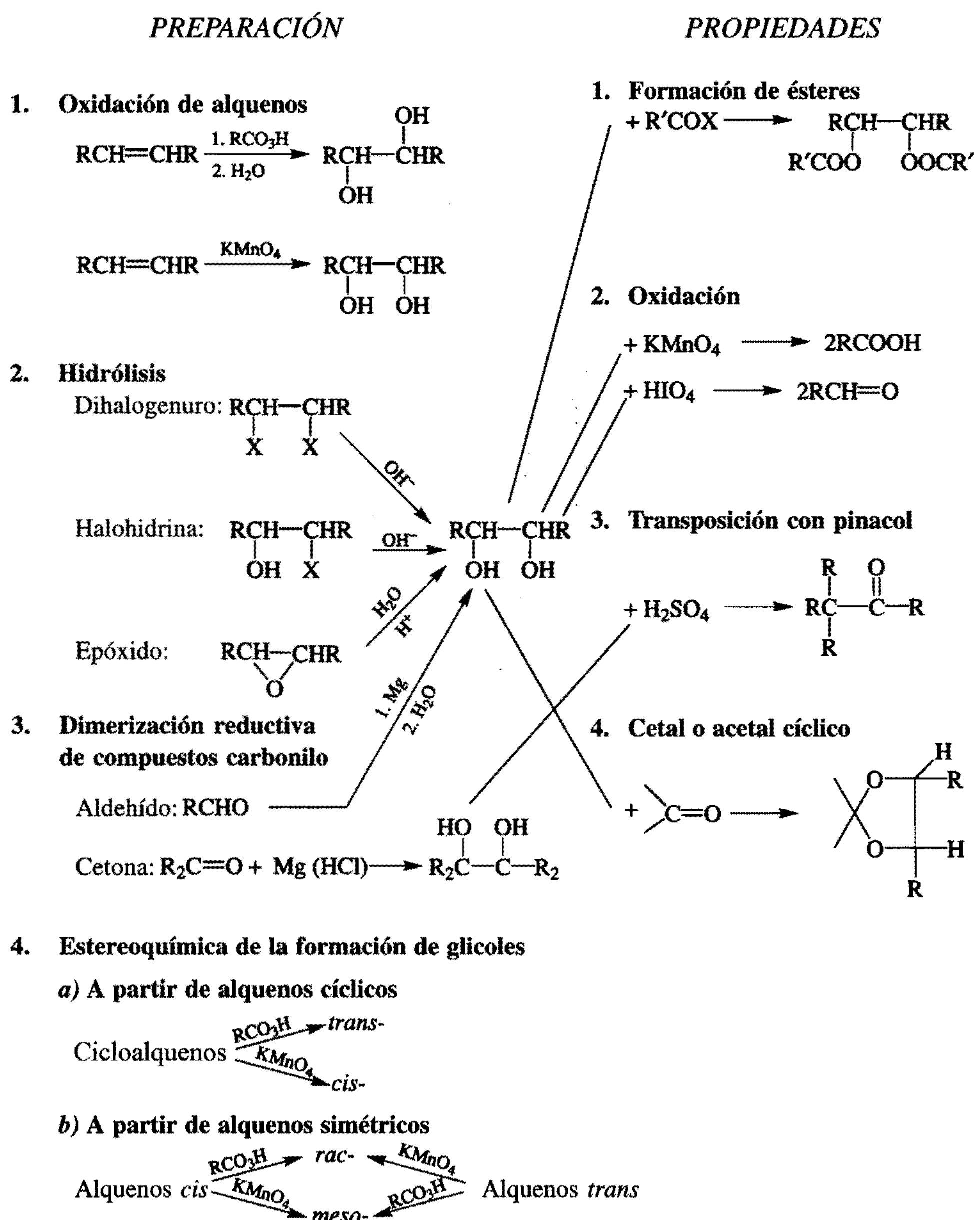
el cual también surge a partir de la pérdida del OH^b.

3. Reacción con compuestos carbonilo (*véase* la sección 15.3)

Los compuestos carbonilo reaccionan con glicoles en ácido anhidro para formar éteres cíclicos 1,3-, que se conocen como **acetales** si se forman a partir de aldehídos y como **cetales** si se forman a partir de cetonas.



14.12 RESUMEN DE LA QUÍMICA DE LOS GLICOLES



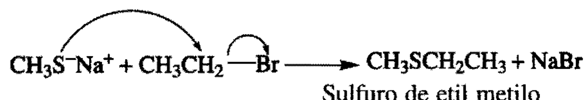
D. TIOÉTERES

14.13 INTRODUCCIÓN

Los tioéteres son los análogos de azufre de los éteres, con la fórmula genérica RSR. También se conocen como **sulfuros.**

14.14 PREPARACIÓN

Los tioéteres se preparan principalmente con desplazamientos S_N2 tipo Williamson del RS^-, y del R′X o $R'OSO_3Ar$ (sulfonatos de arilo). El RS^- se forma a partir del RSH tiol ácido, con NaOH como la base.



Problema 14.34 Explique por qué la reacción de HS^- y RX se utiliza poco para preparar el RSH. ◀

Los átomos de azufre en moléculas e iones son muy buenos sitios nucleofílicos. De ahí que una vez formada la base, el RSH produce RS^-, el cual reacciona con RX para dar el tioéter. Por esta razón, la tioúrea se utiliza con RX para producir tioles (problema 13.25).

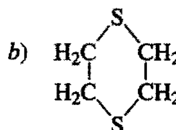
Problema 14.35 Dé los principales productos orgánicos esperados a partir de las siguientes reacciones:

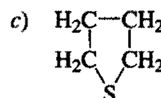




 ◀



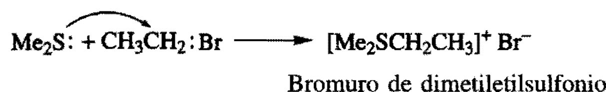




14.15 QUÍMICA

Las químicas de RSR y ROR son muy diferentes, como se indica en las siguientes reacciones que no se observan para ROR.

1. Reacción con R′X para dar sales de sulfonio estables, $R_2R'S:^+$ X^-



Los éteres no sufren esta reacción, porque el —Ö— es un sitio nucleofílico mucho más débil que el —S̈—

2. Reducción (hidrogenólisis)

La reacción requiere del **catalizador de níquel Raney** (H_2 adsorbido en Ni).

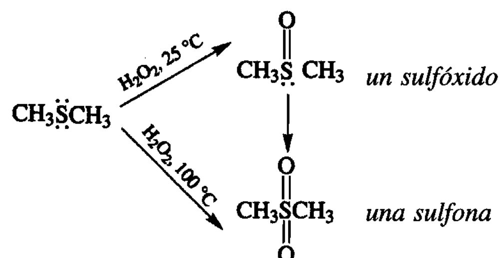


Problema 14.36 ¿Cuáles son las características estructurales que deben estar presentes para que un tioéter individual dé un único alcano por hidrogenólisis? ◀

El tioéter tiene que contar con los mismos dos grupos R o tiene que ser cíclico.

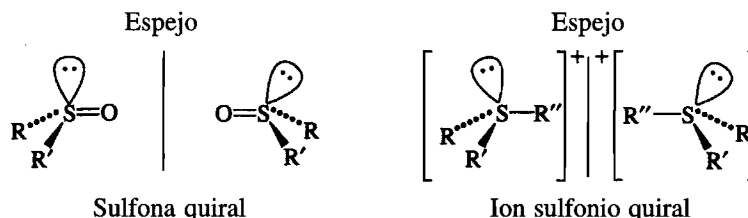
3. Oxidación en el S

Los productos son sulfóxidos con un átomo de O y sulfonas con dos átomos de O.



Problema 14.37 Explique por qué las sales de sulfonio y los sulfóxidos que tienen diferentes grupos R o Ar se resuelven en enantiómeros. ◀

El átomo de S en cada una de estas moléculas tiene tres enlaces σ y un par de electrones no compartidos, e^-. De acuerdo con la regla del número de orbitales híbridos (sección 2.3), estos átomos de S utilizan orbitales con hibridación sp^3. Si todos los grupos enlazados son diferentes, el S es un centro quiral. Observe, en la figura siguiente, que la quiralidad prevalece aunque uno de los orbitales con hibridación sp^3 aloje un par de e^- (electrones) no compartidos. El que estas especies se puedan resolver indica que sus moléculas no sufren la inversión de la configuración, sin considerar el hecho de que esté presente un solo par de e^- (electrones). La rigidez de la configuración es característica de los elementos del tercer periodo (S, P), pero no de los del segundo periodo (C, N).



Sulfona quiral

Ion sulfonio quiral

Fig. 14-2

Problema 14.38 Como $(CH_3)_2\ddot{S}{=}\ddot{O}{:}$ es un nucleófilo bidentado, la reacción con CH_3I daría $[(CH_3)_3S^+{=}O]I^-$ o $[(CH_3)_2S{=}O{-}CH_3]I^-$. *a*) ¿Qué tipo de espectroscopia se puede usar para distinguir entre los dos productos? *b*) ¿Cuál es el producto principal? ◀

a) Se utiliza la espectroscopia de rmn. En $[(CH_3)_3\overset{+}{S}{=}O]I^-$, todos los H son equivalentes y se observa un solo pico. Note que el $^{32}_{16}S$ tiene cantidades pares de protones y neutrones, y no muestra *ninguna* absorción del espín nuclear. $[(CH_3^a)_2S{=}\overset{+}{O}{-}CH_3]I^-$ tiene dos clases diferentes de H y, por tanto, se observarían dos picos. *b*) Como el S es un nucleófilo mucho mejor que el O, el $[(CH_3)_3\underset{+}{S}{=}O]I^-$ es el producto casi exclusivo.

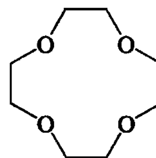
Problemas complementarios

Problema 14.39 Dé la fórmula estructural y el nombre de la IUPAC para *a*) *n*-propil propenil éter, *b*) isobutil *ter*-butil éter, *c*) éter 12-corona-4. ◀

a) $CH_3CH_2CH_2{-}O{-}CH{=}CHCH_3$ 1-(*n*-propoxi)-1-propeno

b) $CH_3\underset{}{C}HCH_2{-}O{-}C(CH_3)_2{-}CH_3$ (con CH_3 sobre el CH) 2-isobutoxi-2-metilpropano

c)



Problema 14.40 Dé las fórmulas estructurales para *a*) etilenglicol, *b*) propilenglicol y *c*) trimetilenglicol. ◀

a) $HOCH_2CH_2OH$ *b*) $CH_3CHOHCH_2OH$ *c*) $HOCH_2CH_2CH_2OH$.

Problema 14.41 Explique el hecho de que el ángulo de enlace de C—O—C en el éter dimetílico es mayor que el ángulo de enlace H—O—H en agua [112° frente a 105°]. ◀

Las fuerzas de repulsión de Van der Waals entre los dos grupos de CH_3 en el éter dimetílico, son mayores que las que se encuentran entre los dos H del agua porque los grupos metilo son más grandes que los H y tienen más electrones.

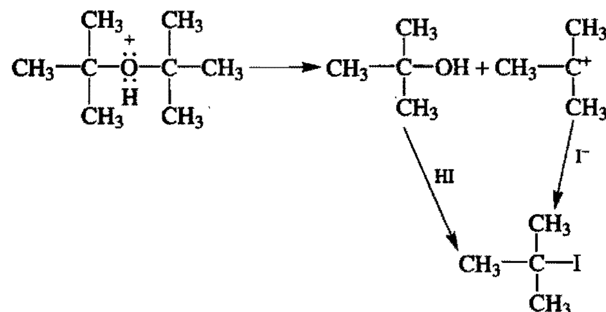
Problema 14.42 ¿Cómo se distingue entre un éter y un alcohol mediante *a*) pruebas químicas, *b*) métodos espectrales ◀

a) Los alcoholes primarios y secundarios se oxidan y dan positivo en las pruebas con CrO_3 en ácido (el color naranja se torna verde). Todos los alcoholes de pesos moleculares moderados evolucionan a H_2, con adición de Na. Los éteres anhidro dan negativo en ambas pruebas.

b) El espectro de ir de los alcoholes, pero no de los éteres, muestra una banda de estiramiento del enlace de O—H alrededor de 3500 cm^{-1}. Al comparar, el espectro ir es el mejor método para distinguir entre estos grupos funcionales.

Problema 14.43 ¿Por qué el éter di-*t*-butílico se rompe fácilmente con el HI? ◀

En el tratamiento con HI, el éter es protonado. Este ion oxonio se rompe rápidamente para dar el alcohol *t*-butílico y el carbocatión *t*-butilo, relativamente estable. El ion yoduro se agrega al carbocatión y el alcohol reacciona con HI; ambos dan yoduro de *t*-butilo.



Problema 14.44 Dé una prueba química para distinguir el grupo C_5H_{12} del $(C_2H_5)_2O$. ◀

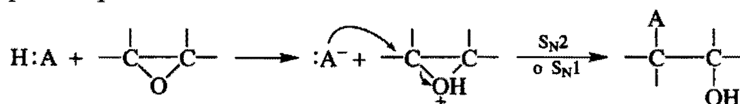
A diferencia del C_5H_{12}, el $(C_2H_5)_2O$ es básico y se disuelve en H_2SO_4 concentrado.



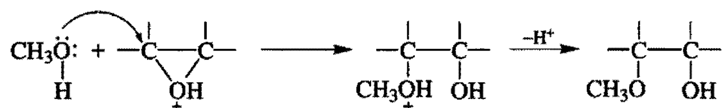
$$(C_2H_5)_2O + H_2SO_4 \longrightarrow (C_2H_5)_2OH^+ + HSO_4^-$$

Problema 14.45 Señale el mecanismo para las adiciones ácidas y básicas catalizadas para el óxido de etileno y dé las fórmulas estructurales de los productos de adición en los siguientes casos: *a*) H_2O, *b*) CH_3OH, *c*) CH_3NH_2, *d*) CH_3CH_2SH. ◀

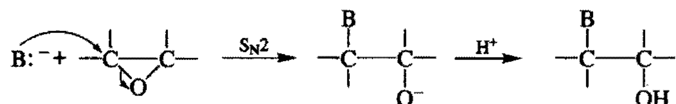
En ácido, el O se protona primero.



El epóxido protonado también puede reaccionar con solventes nucleofílicos como el CH_3OH.



En una base, el anillo se rompe por el ataque del nucleófilo en el C menos sustituido para formar un anión alcóxido, el cual se protona después. La reactividad se atribuye al anillo de tres miembros altamente tensionado, que rápidamente se rompe.



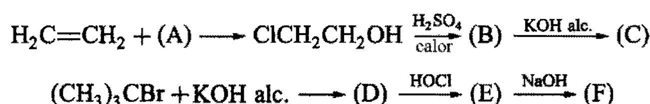
a) $HOCH_2CH_2OH$ *b*) $CH_3OCH_2CH_2OH$ *c*) $CH_3NHCH_2CH_2OH$ *d*) $CH_3CH_2SCH_2CH_2OH$

Problema 14.46 Indique las estructuras para los compuestos (A) hasta (F)

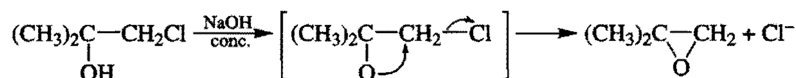
$$H_2C{=}CH_2 + (A) \longrightarrow ClCH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{calor}]{H_2SO_4} (B) \xrightarrow{\text{KOH alc.}} (C)$$

$$(CH_3)_3CBr + \text{KOH alc.} \longrightarrow (D) \xrightarrow{HOCl} (E) \xrightarrow{NaOH} (F)$$ ◀

(A) HOCl (B) $ClCH_2CH_2{-}O{-}CH_2CH_2Cl$ (C) $H_2C{=}CH{-}O{-}CH{=}CH_2$



La formación de (F), el óxido de isobutileno, es una reacción S_N2 interna.



Problema 14.47 ¿Los picos de *m/e* 102, 87 y 59 (pico base) son consistentes con el éter *n*-butílico (A) o el metil *n*-pentil éter (B)? Dé la estructura de los fragmentos que justifiquen su respuesta. ◀

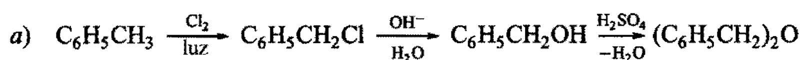


El P^+ padre es el *m/e* = 102, el peso molecular del éter. Los otros picos surgen como sigue:

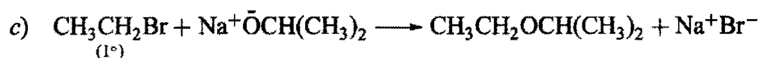
$$102 - 15(CH_3) = 87 \qquad 102 - 43(C_3H_7) = 59$$

Las fragmentaciones de los iones P^+ de los éteres se presentan principalmente en los enlaces $C^\alpha{-}C^\beta$. (A) se ajusta a estos datos para $H_2\overset{+}{C}{-}OCH_2CH_2CH_2CH_3$ (*m/e* = 87; clivaje de $C^{\alpha'}{-}C^{\beta'}{-}$) y $CH_3CH_2O{-}\overset{+}{C}H_2$ (*m/e* = 59; clivaje de $C^\alpha{-}C^\beta{-}$). El clivaje de los enlaces $C^\beta{-}C^\alpha{-}$ en (B) daría un catión, $CH_3O{=}\overset{+}{C}H_2$ (*m/e* = 45), pero este pico *no se observó.*

Problema 14.48 Prepare los siguiente éteres comenzando con el benceno, tolueno, fenol (C_6H_5OH), ciclohexanol, cualquier otro compuesto alifático de tres C o menos, y cualquier otro solvente o reactivo inorgánico: *a*) éter dibencílico, *b*) éter di-*n*-butílico, *c*) etil isopropil éter, *d*) éter ciclohexil metílico, *e*) éter *p*-nitrofenil etílico, *f*) éter divinílico, *g*) éter difenílico. ◀



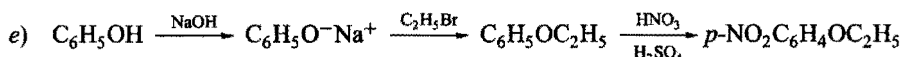




Utilice el RX primario para minimizar la competencia de la reacción de eliminación E2 que corresponde, o use

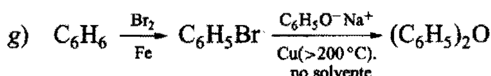






La síntesis de Williamson de un éter arilquílico requiere que el Ar sea parte del nucleófilo ArO^- y *no el halogenuro*, dado que el ArX no pasa rápidamente por los desplazamientos S_N2. Observe que como el ArOH es mucho más ácido que el ROH, se convierte a ArO^- mediante el OH^- en lugar del Na como se requiere para el ROH.

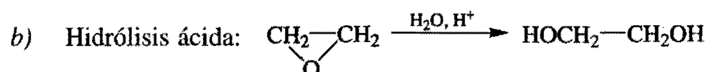
f) En el problema 14.46 se pueden ver los compuestos (A), (B) y (C). El alcohol vinílico, $H_2C{=}CHOH$, no se puede utilizar como un material inicial porque no es estable y se reorganiza en CH_3CHO. El doble enlace se tiene que introducir después que se forma el enlace de éter.

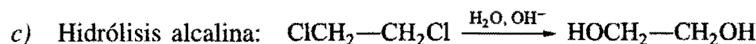


Los fenoles no sufren deshidratación intermolecular. Aunque los halogenuros de arilo no se pueden usar como sustratos en las síntesis de Williamson típicas, ellos sufren una síntesis tipo Williamson modificada a una temperatura más alta en presencia de Cu.

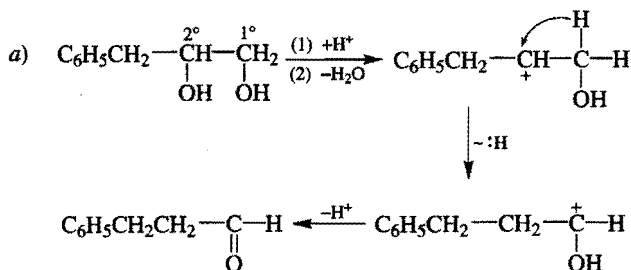
Problema 14.49 Prepare el etilenglicol a partir de los siguientes compuestos: *a*) etileno, *b*) óxido de etileno, *c*) 1,2-dicloroetano. ◀





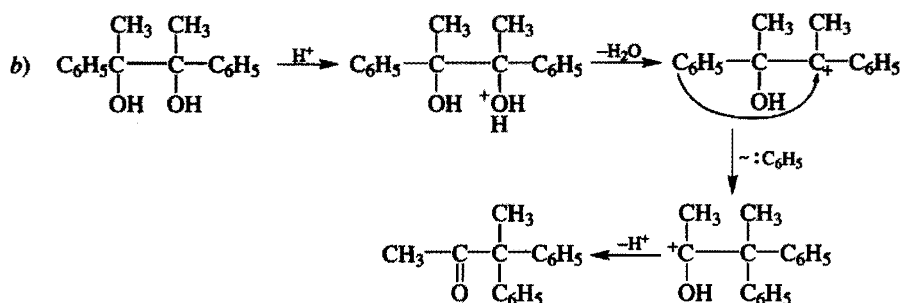


Problema 14.50 Determine los pasos y dé el producto de la transposición del pinacol de *a*) 3-fenil-1,2-propanodiol; *b*) 2,3-difenil-2,3-butanodiol. ◀



El OH secundario se protona y se pierde como H_2O de preferencia con respecto al OH primario.

b)



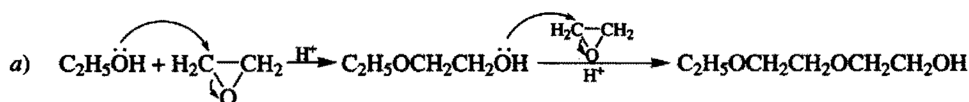
Como el pinacol simétrico puede dar solamente un R^+ único, el producto se determina por la mayor aptitud migratoria de C_6H_5.

Problema 14.51 Muestre cómo se utiliza el óxido de etileno para fabricar los siguientes solventes orgánicos solubles en agua:

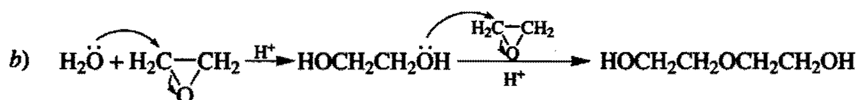
a) Carbitol ($C_2H_5OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$) *b*) dietilenglicol ($HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$)

c) Dietanolamina ($HOCH_2CH_2\overset{H}{N}CH_2CH_2OH$) *d*) 1,4-dioxano (dioxano: anillo de seis miembros con O en posiciones 1 y 4) ◀

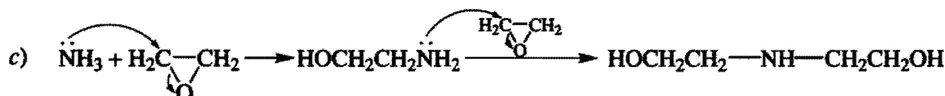
a)



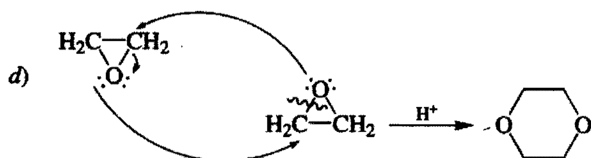
b)



c)

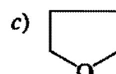


d)



Problema 14.52 Los éteres, especialmente aquellos con más de un enlace de éter, también reciben nombre por el **método oxa**. Los O del éter se cuentan como C para determinar la cadena de hidrocarburos más larga. El O se identifica con el prefijo **oxa**- y un número indica su posición. Utilice este método para dar el nombre a:

a) $(CH_3)_3COCH_2CH(CH_3)_2$ *b*) $C_2H_5OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ *c*)

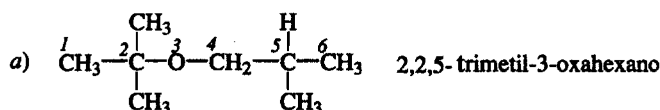


Tetrahidrofurano

d)



Dioxano ◀

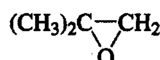



b) $CH_3CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ 3,6-dioxa-1-octanol.


c) Oxaciclopentano.

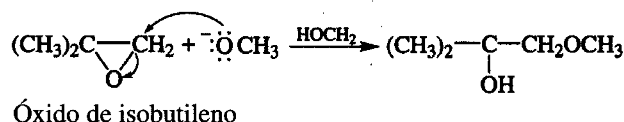

d) 1,4-dioxaciclohexano.

Problema 14.53 Determine los mecanismos que explican los diferentes isómeros que se forman a partir de la reacción de

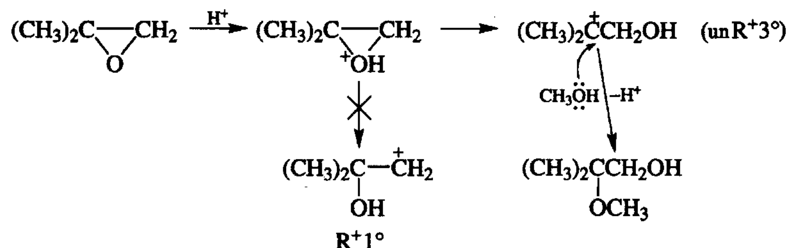


con CH_3OH en medio ácido (H^+) y en medio básico (CH_3O^-). ◀

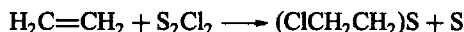
El CH_3O^- reacciona mediante un mecanismo S_N2 que ataca el C menos sustituido.



En ácido, el mecanismo S_N1 produce el R^+ terciario más estable.



Problema 14.54 Prepare el gas mostaza $(ClCH_2CH_2)_2S$, a partir del etileno ◀


$$H_2C{=}CH_2 + S_2Cl_2 \longrightarrow (ClCH_2CH_2)S + S$$

Problema 14.55 Un compuesto, el $C_3H_8O_2$, da negativo en una prueba de HIO_4. Elabore la lista de todas las estructuras posibles y muestre cómo la espectroscopia ir y rmn pueden distinguirlas. (Observe que los *gem*-dioles se pueden descartar dado que usualmente no son estables.) ◀

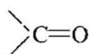
No existen grados de insaturación y, por tanto, no hay anillos o enlaces múltiples. Los O tienen que estar presentes como enlaces C—O—H y/o C—O—C. El compuesto puede ser un diol, un hidroxiéter o un diéter. Un resultado negativo en una prueba con HIO_4 excluye la formación de un *vic*-diol. Las posibles estructuras son: un diol, $^1HOCH_2^2CH_2^3CH_2^2OH^1$ (A); dos hidroxiéteres, $^1HOCH_2^2CH_2^3OCH_3^4$ (B) y $^1HOCH_2^2OCH_2^3CH_3^4$ (C); y un diéter (un acetal), $CH_3OCH_2OCH_3$ (D). El producto (D) se identifica con precisión mediante el ir; no tiene ningún OH, no hay ningún estiramiento en el enlace O—H y no se observan picos mayores de 2950 cm^{-1}. (A) puede diferenciarse de (B) y de (C) por la rmn. (A) solamente tiene tres clases de H equivalentes, como se identificaron, mientras que (B) y (C) tienen cuatro, cada uno. En el sulfóxido de dimetilo, el espectro de la rmn de (C) muestra que todos los picos de H se fragmentan: H^3, un cuarteto, se une al H^4, un triplete; H^2, un doblete, se une al H^1, un triplete. El espectro de la rmn de (B) en DMSO muestra un singulete agudo para H^4 integrado por tres H. Se pueden observar otras diferencias pero las que se han descrito son suficientes para la identificación. El DMSO utilizado está deuterado $(CD_3)_2SO$, para evitar la interferencia con el espectro.

CAPÍTULO 15

Compuestos carbonilo: aldehídos y cetonas

15.1 INTRODUCCIÓN Y NOMENCLATURA

Los compuestos carbonilo solamente tienen grupos H, R o Ar unidos al **grupo carbonilo**.

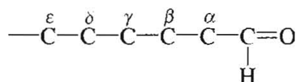


Los **aldehídos** tienen por lo menos un H unido al grupo carbonilo; las **cetonas** solamente tienen grupos R o Ar.

ALDEHÍDOS

La **IUPAC** asigna el nombre a la cadena continua más larga que incluye el C del enlace —CH=O y reemplaza el sufijo **-o** del alcano por la terminación **-al**. El C del grupo CHO es el número 1. Para compuestos con dos grupos —CHO, el sufijo –**dial** se agrega al nombre del alcano. Cuando otros grupos funcionales tienen prioridad en el nombre, el grupo —CHO se designa como **formilo**.

Los **nombres comunes** reemplazan el sufijo -**ico** (**oico** u **-oxílico**) y la palabra **ácido** de los ácidos carboxílicos correspondientes por la forma **-aldehído**. La ubicación de los sustituyentes *en las cadenas* se identifica con letras griegas; por ejemplo,



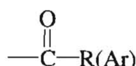
El C terminal de una cadena larga se identifica con la letra ω (omega).

Cada vez que un —CHO está unido a un anillo, el compuesto se nombra como un aldehído (o **carbaldehído**) [*véase* el problema 15.3 *c*)].

CETONAS

En los **nombres comunes** se usan los nombres de los grupos R o Ar como palabras separadas, junto con la palabra **cetona**. El **sistema IUPAC** reemplaza la **-o** del nombre de la cadena más larga por el sufijo **-ona**.

En moléculas con grupos funcionales, como —COOH, que tienen una prioridad de nombre más alta, el grupo carbonilo se identifica con el prefijo **ceto-**. Por tanto, el CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOH es el ácido 4-cetopentanoico. Grupos como



se identifican como **acilo**; por ejemplo, —$\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ es el grupo acetilo. Con frecuencia, las fenilcetonas se nombran como el grupo acilo seguido por el sufijo **-fenona** [*véase* el problema 15.1 *e*)].

Problema 15.1 Dé el nombre común y los nombres de la IUPAC para *a*) CH_3CHO, *b*) $(CH_3)_2CHCH_2CHO$, *c*) $CH_3CH_2CH_2CHClCHO$, *d*) $(CH_3)_2CHCOCH_3$, *e*) $CH_3CH_2COC_6H_5$, *f*) $H_2C{=}CHCOCH_3$. ◀

a) Acetaldehído (del ácido acético), etanal;

b) $\overset{\gamma}{\underset{4}{CH_3}}—\overset{\beta}{\underset{3}{C}}\overset{CH_3}{H}\overset{\alpha}{\underset{2}{C}}H_2\underset{1}{C}HO$ β-metilbutiraldehído, 3-metilbutanal;

c) α-clorovaleraldehído, 2-cloropentanal;

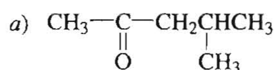
d) metil-isopropil cetona, 3-metil-2-butanona;

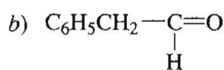
e) etilfenil cetona, 1-fenil-1-propanona (propiofenona);

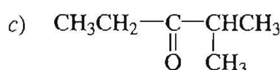
f) metilvinil cetona, 3-buten-2-ona.

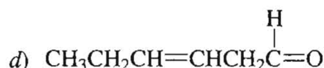
El grupo C=O tiene prioridad de numeración sobre el grupo C=C.

Problema 15.2 Dé las fórmulas estructurales para *a*) metilisobutil cetona, *b*) fenilacetaldehído, *c*) 2-metil-3-pentanona, *d*) 3-hexenal, *e*) β-cloropropionaldehído. ◀









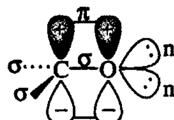


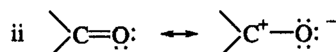
Problema 15.3 Nombre de los siguientes compuestos *a*) $OHCCH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CHO$, *b*) *p*-$OHCC_6H_4SO_3H$, *c*) $H_3C\overset{\Delta}{-}HO$, *d*) *o*-$BrC_6H_4CHO$. ◀

a) 2-metil-1,6-hexanodial. *b*) —SO_3H tiene prioridad sobre el grupo —CHO, por consiguiente, ácido *p*-formilbencenosulfónico. *c*) El ácido correspondiente es un *ácido* ciclopropanocarb*oxílico*, y la palabra *ácido* y el sufijo *-oxílico* se reemplazan por la terminación *-aldehído*: 2-metilciclopropanocarbaldehído. *d*) La palabra *ácido* y la terminación *–oico* en el *ácido* benz*oico* se reemplazan por la terminación *aldehído*: *o-bromo*-benzaldehído (también llamado 2-bromobencenocarbaldehído).

Problema 15.4 *a*) Dibuje (i) la representación de un orbital atómico del grupo carbonilo y (ii) las estructuras de resonancia. *b*) ¿Cuál es la principal diferencia entre los grupos C=O y C=C? ◀

a) (i) El C utiliza orbitales híbridos sp^2 y sus tres enlaces σ son coplanares, con ángulos de enlace cercanos a 120°. Cada par de electrones no compartidos está en un orbital no enlazante (n). El enlace π formado por la superposición lateral de los orbitales atómicos *p* de C y O está en un plano perpendicular al plano de los enlaces σ.





En este caso, la estructura de resonancia polar hace una contribución considerable al híbrido y tiene un efecto profundo en la química del grupo C═O.

b) El grupo C═C no tiene un carácter polar significativo y su enlace π actúa como un sitio nucleofílico. La polaridad del enlace π en el enlace C═O hace que el C sea un sitio electrofílico y el O sea un sitio nucleofílico.

Problema 15.5 Explique las siguientes condiciones: *a)* el alcohol *n*-butílico hierve a 118 °C y el *n*-butiraldehído hierve a 76 °C, aunque sus pesos moleculares son cercanos, 74 y 72, respectivamente. *b)* El enlace C═O (0.122 nm) es más corto que el enlace C—O (0.141 nm). *c)* El momento dipolar del propanal (2.52 D) es mayor que el del 1-buteno (0.3 D). *d)* Los compuestos carbonilo son más solubles en agua que los alcanos correspondientes. ◀

a) El puente de H entre las moléculas de alcohol es responsable del punto de ebullición más alto.
b) Compartir dos pares de electrones en el enlace C═O hace que el doble enlace sea más corto y más fuerte.
c) La estructura polar contribuyente [problema 15.4 *a)* (ii)] induce a un momento dipolar más grande del aldehído.
d) El puente de H entre el oxígeno carbonilo y el agua produce compuestos carbonilo más solubles en agua que en hidrocarburos.

Problema 15.6 Compare aldehídos y cetonas en cuanto a su estabilidad y reactividad. ◀

Como en el caso de los alquenos, los sustituyentes de alquilo reducen la entalpía de la molécula insaturada. Por consiguiente, las cetonas con dos R tienen entalpías más bajas que los aldehídos con una R. Los R donantes de electrones disminuyen la electrofilicidad del C carbonilo, reduciendo la reactividad química de las cetonas. Además, los R, en especial los más voluminosos, hacen más difícil el acercamiento de los reactantes al C.

Problema 15.7 Dibuje una tabla que corresponda a la secuencia de los niveles de oxidación para los hidrocarburos y compuestos orgánicos de Cl, O y N. ◀

Véase la tabla 15-1.

Tabla 15-1

OXIDACIÓN →

Hidrocarburo	CH_3CH_3	$H_2C{=}CH_2$	$HC{\equiv}CH$		
Compuestos halogenados	—	CH_3CH_2Cl	CH_3CHCl_2	CH_3CCl_3	CCl_4
Compuestos oxigenados	—	CH_3CH_2OH	$CH_3CH{=}O$	CH_3COOH	CO_2
Compuestos nitrogenados	—	$CH_3CH_2NH_2$	$CH_3CH{=}NH$	$CH_3C{\equiv}N$	$H_2N{-}C{\equiv}N$

← REDUCCIÓN

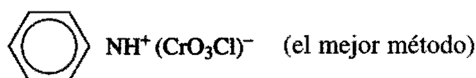
15.2 PREPARACIÓN

Como se presenta en la tabla 15-1, el —C=O, está en un nivel de oxidación entre el —C HOH y el —COOH. Por consiguiente, aldehídos, RCHO, y cetonas, $R_2C{=}O$, se producen por *oxidación* del RCH_2OH primario y del R_2CHOH secundario, respectivamente. El RCHO, pero no el $R_2C{=}O$, también se puede preparar mediante la *reducción* del RCOOH correspondiente o su RCOX derivado. La hidrólisis (reacción general con agua) de los otros grupos en el mismo nivel de oxidación como —C=O. (—C≡C—, $-CCl_2-$, y —C=NH) también dará el grupo —C=O.

POR OXIDACIÓN

1. RCH_2OH primario → RCHO **y** R_2CHOH secundario → R_2CO. *Véase* la sección 13.3.

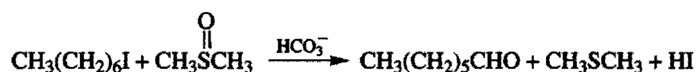
Los alcoholes son los precursores más importantes en la síntesis de los compuestos carbonilo, y son de fácil consecución. Los alcoholes más complejos se preparan mediante la reacción de reactivos de Grignard con compuestos carbonilo más simples. Por lo común, el MnO_4^- y el $Cr_2O_7^{2-}$ en ácido se utilizan para oxidar el R_2CHOH secundario convirtiéndolo en R_2CO. Sin embargo, para oxidar el RCH_2OH primario a RCHO sin permitir la rápida oxidación de RCHO a RCOOH se requiere de reactivos especiales. Éstos incluyen: *a*) clorocromato de piridinio (PCC),



b) el Cu caliente (solamente con ROH de fácil evaporación); *c*) MnO_2 (moderado, solamente con alcoholes de tipo alílico, $RCH{=}CHCH_2OH$, o tipo bencílico, $ArCH_2OH$; *d*) $Na_2Cr_2O_7/H_2SO_4$/acetona (**reactivo de Jones**, que puede permitir la obtención del RCOOH).

2. RCH_2X (X=Cl, Br, I) primario **o** $-OSO_2R'(Ar) + Me_2S{=}O \longrightarrow RCHO$

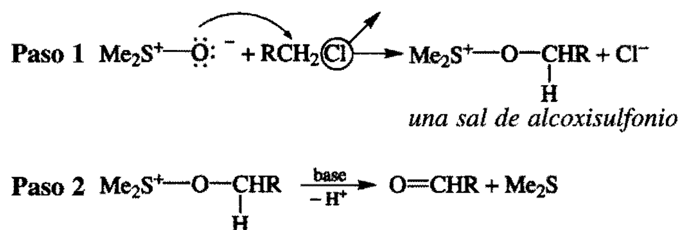
Para evitar la sobreoxidación de los aldehídos, el sulfóxido de dimetilo, oxidante muy moderado o DMSO, se utiliza para reaccionar con halogenuros o sulfonatos primarios para dar aldehídos. Estos reactantes están en el mismo nivel de oxidación de los alcoholes:



$$CH_3(CH_2)_6I + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{S}}CH_3 \xrightarrow{HCO_3^-} CH_3(CH_2)_5CHO + CH_3SCH_3 + HI$$

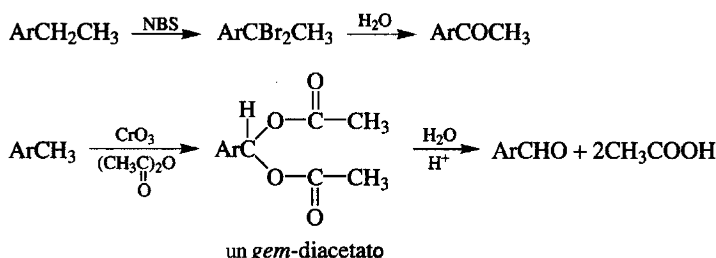
Problema 15.8 Sugiera un mecanismo para la reacción de RCH_2Cl con DMSO. ◀

Se forma un enlace C—O y el Cl^- se desplaza en el paso 1 por un ataque S_N2. El enlace C=O resulta de una eliminación *β* E2 de un H^+ y el Me_2S, un buen grupo saliente como se indica en el paso 2.



3. **Alquil arenos**: $ArCH_3 \longrightarrow ArCHO$, $ArCH_2R \longrightarrow ArCOR$

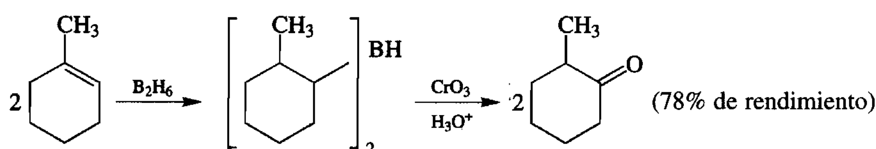
Los grupos bencílicos CH_3 y CH_2 se pueden oxidar a grupos con el mismo nivel de oxidación del enlace C=O. Estos grupos se hidrolizan luego en el grupo C=O.



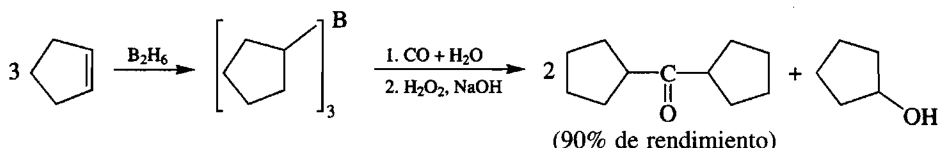
un *gem*-diacetato

4. Alquilboranos

[*Véase* el problema 6.19 *f*) sobre hidroboración.]



El C vinílico con más H se convierte en C=O. Los alquenos también se pueden transformar en carbonilos de dialquilo a través de un procedimiento de carbonilación-oxidación.



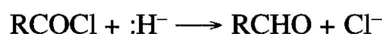
(90% de rendimiento)

5. Clivajes oxidativos

La ozonólisis de los alquenos (fin de la sección 6.4) y el clivaje de los glicoles (sección 14.11) producen compuestos carbonilo. Estas reacciones se utilizaron en otro tiempo para determinar estructuras y ahora han sido reemplazadas por métodos espectrales.

***POR REDUCCIONES DE DERIVADOS ÁCIDOS,* RCOX, *O NITRILOS,* RC≡N**

Los cloruros ácidos, R(Ar)COCl, se reducen a R(Ar)CHO a través del $H_2/Pd(S)$, un catalizador moderado que no reduce el RCHO a RCH_2OH (**reducción de Rosenmund**). Cloruros ácidos, ésteres (R(Ar)COOR) y nitrilos (RC≡N) se reducen con hidruro de litio tri-*t*-butoxialuminio, $LiAlH[OC(CH_3)_3]_3$, a temperaturas muy bajas, seguidos por H_2O. La reacción neta es un desplazamiento de X^- a través del $:H^-$,



$$RCOCl + :H^- \longrightarrow RCHO + Cl^-$$

Véase la sección 16.3 para la preparación de derivados ácidos.

POR HIDRÓLISIS E HIDRATACIÓN DE COMPUESTOS EN EL NIVEL DE OXIDACIÓN DEL $-\overset{|}{C}=O$

1. $-CX_2-$, $-\overset{|}{C}(OCOR)_2$ **y** $-\overset{|}{C}(OR)_2$ **(acetal o cetal)**

Estos agrupamientos se hidrolizan en el grupo $-\overset{|}{C}=O$. (*Véase* la sección 15.4 sobre la química de los acetales.)

2. Alquinos

Véase la sección 8.2 sobre hidratación directa e hidratación neta a través de la formación de vinilboranos por hidroboración.

Problema 15.9 ¿Cuál es el único aldehído que se puede preparar a través de la hidratación catalizada con $HgSO_4$ de un alquino? ◀

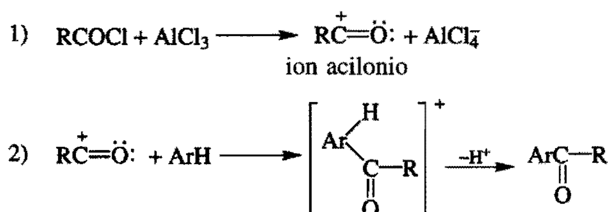
Como la adición de H_2O al enlace C═C es regioespecífica Markovnikov, los enlaces triples RC≡CH o RC≡CR tienen que dar cetonas. Solamente el enlace HC≡CH se hidrata para dar un aldehído, el CH_3CHO.

POR ACILACIONES DE FRIEDEL-CRAFT O FORMILACIONES DE ARENOS

Las acilaciones de Friedel-Crafts de arenos con RCOCl o anhídridos $(R\overset{O}{\overset{\|}{C}}—O—\overset{O}{\overset{\|}{C}}R)$ en presencia de $AlCl_3$ dan buenos rendimientos de cetonas.

Problema 15.10 Sugiera un mecanismo para la acilación de ArH con RCOCl en $AlCl_3$. ◀

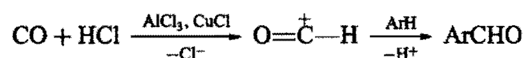
El mecanismo es similar al de la alquilación:



Problema 15.11 ¿Puede emplearse la formilación de un areno, ArH, con un cloruro ácido para preparar ArCHO? ◀

No. El cloruro ácido necesario es el "cloruro de formilo" hipotético, HCOCl. Sin embargo, este compuesto no se puede lograr; los intentos para prepararlo a partir del ácido fórmico (HCOOH + $SOCl_2$) producen mezclas mixtas de HCl y monóxido de carbono, :C≡O:.

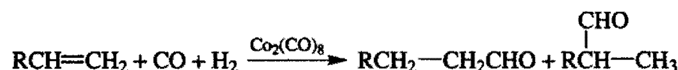
Los arenos se pueden formilar mediante la generación del producto activo intermedio, :Ö═C⁺—H, a partir de reactivos diferentes al HCOCl. La **reacción de Gatterman-Koch** usa una mezcla gaseosa de alta presión formada por CO y HCl.



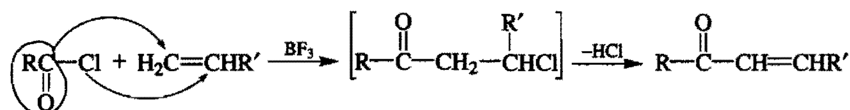
POR ACILACIÓN O HIDROFORMILACIÓN DE ALQUENOS

1. Proceso oxo

Esta es una hidroformilación industrial para sintetizar aldehídos alifáticos, RCHO.



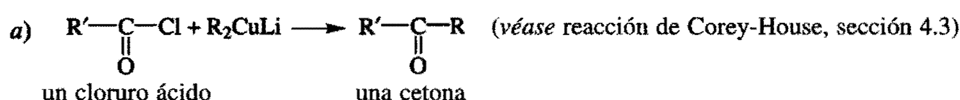
2. Acilación

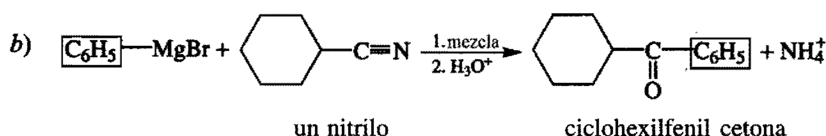


Esta es una adición de Markovnikov iniciada por el RC^+=Ö:, un catión acilonio.

POR REACCIONES DE UNIÓN (ACOPLAMIENTO)

1. Ácidos carboxílicos y sus derivados, con organometálicos

a)


b)


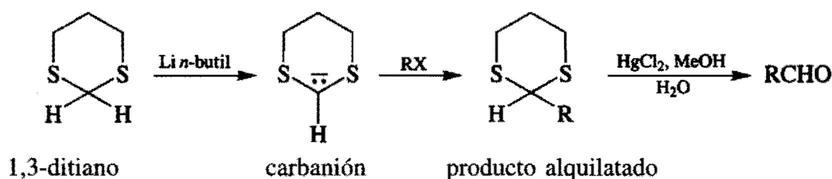
c)


Problema 15.12 *a)* ¿Por qué la reacción del RMgX con R'COCl no da una cetona? *b)* Explique los diferentes comportamientos del RMgX y el R_2CuLi. *c)* ¿Cuál es la relación entre la reactividad de un organometálico y la actividad del metal? ◀

a) Inicialmente se forma la cetona RCOR' pero, una vez formada, dado que es más reactiva que el RCOCl, reacciona más adelante con el RMgX para dar el alcohol terciario $R'R_2COH$. *b)* El enlace de C a Mg tiene mucho más carácter iónico que el enlace de C a Cu. Por consiguiente, el grupo R del RMgX es más semejante al $:R^-$ y es mucho más reactivo. *c)* Cuanto más activo es el metal, tanto más apto es para soportar una carga + y tanto más apto es el C para soportar una carga −.

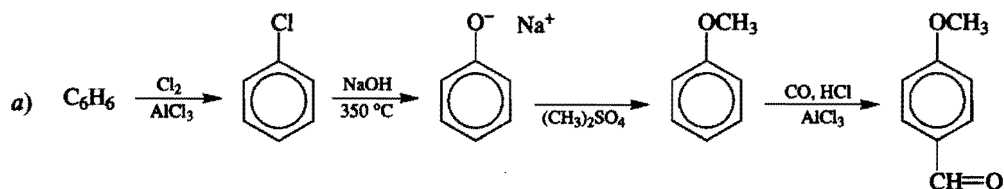
2. Alquilación de 1,3-ditianos con RX o $ROSO_2Ar$ primarios

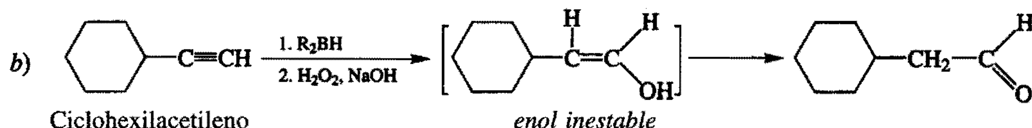
El 1,3-ditiano, preparado a partir del H_2C=O con 1,3-propanoditiol, $HSCH_2CH_2CH_2SH$ [problema 15.13 *c*)], puede alquilatarse en el grupo ácido —S—CH_2—S— y luego pasar por hidrólisis para dar el aldehído. La acidez de este grupo es el resultado de la deslocalización de la carga negativa del carbanión en cada S mediante el enlace π, *p-d* (sección 3.11).

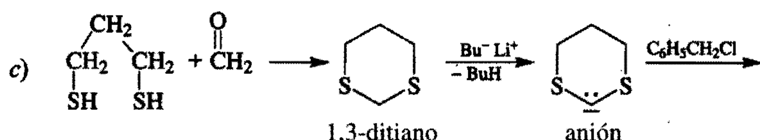


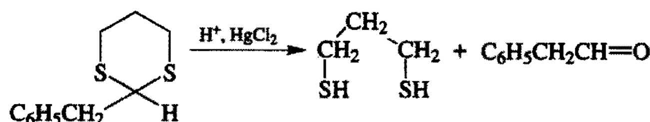
Las cetonas se pueden preparar mediante *a)* dialquilación del 1,3-ditiano antes de la hidrólisis, o *b)* formando el ditiano del RCHO y luego pasándolo por monoalquilatación.

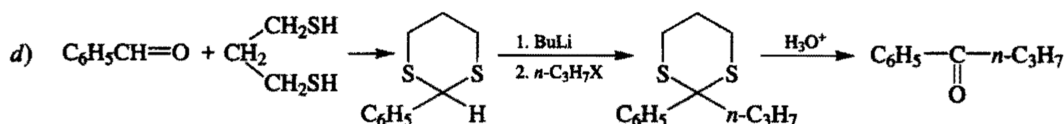
Problema 15.13 Sintetizar: *a)* *p*-metoxibenzaldehído a partir del benceno; *b)* ciclohexiletanal mediante hidroboración y oxidación; *c)* fenilacetaldehído, utilizando 1,3-ditiano; *d)* fenil-*n*-propil cetona a partir del ditiano; *e)* ciclohexilfenil cetona a partir del PhCOOH y el RLi; *f)* 2-heptanona, usando un cuprato. ◀

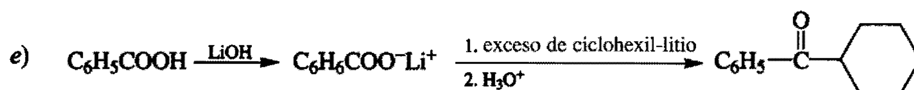


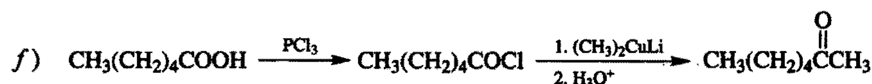












POR REORDENAMIENTO DE PINACOL-PINACOLONA (sección 14.11)

Problema 15.14 ¿Qué productos se forman en las siguientes reacciones? *a)* CH_3CH_2OH, $Cr_2O_7^{2-}$, H^+; *b)* $CH_3CHOHCH_3$, $Cr_2O_7^{2-}$, H^+ (60 °C); *c)* CH_3COCl, $LiAl(O—t\text{-}C_4H_9)_3H$; *d)* CH_3COCl, C_6H_6, $AlCl_3$; *e)* CH_3COCl, $C_6H_5NO_2$, $AlCl_3$ ◀

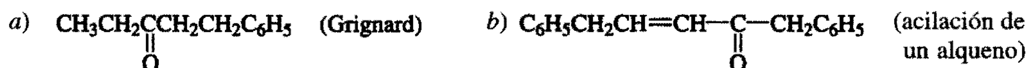
a) CH_3CHO (se presenta algo de oxidación al CH_3COOH).



d) $C_6H_5COCH_3$.

e) No hay reacción; la acilación como la alquilación no se presentan porque el NO_2 desactiva el anillo.

Problema 15.15 Muestre las sustancias necesarias para preparar los siguientes compuestos de acuerdo con las reacciones indicadas:



c) $2,4\text{-}Cl_2C_6H_3COC_6H_5$ (acilación de Friedel-Craft) ◀

a) $R'C{\equiv}N + RMgX$. El C carbonilo en RCOR′ y un grupo alquilo (R′) procede del $R'{-}C{\equiv}N$; el otro R procede del RMgX. Las dos combinaciones posibles son:



$$CH_3CH_2C{\equiv}N + ClMgCH_2CH_2C_6H_5 \quad o \quad CH_3CH_2MgBr + N{\equiv}CCH_2CH_2C_6H_5$$

b) El R unido al doble enlace C═C es parte del alqueno. El $O{=}CR'$ viene del R′COCl.



$$C_6H_5CH_2CH{=}CH_2 + ClCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{BF_3} \text{producto}$$

c) $2,4\text{-}Cl_2C_6H_3COCl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} \text{producto}$

El C_6H_5COCl y el $1,3\text{-}C_6H_4Cl_2$ no pueden reaccionar con $AlCl_3$ porque los dos Cl arílicos desactivan el anillo.

Problema 15.16 Prepare los siguientes compuestos a partir de benceno, tolueno y alcoholes de cuatro C o menos: *a)* 2-metilpropanal (isobutiraldehído), *b)* *p*-clorobenzaldehído, *c)* *p*-nitrobenzofenona ($p\text{-}NO_2C_6H_4COC_6H_5$), *d)* bencilmetil cetona, *e)* *p*-metilbenzaldehído. ◀

a) $(CH_3)_2CHCH_2OH \xrightarrow[250\,°C]{Cu} (CH_3)_2CHCHO$ (el RCHO no se oxida más)

b) $C_6H_5CH_3 \xrightarrow[Fe]{Cl_2} p\text{-}ClC_6H_4CH_3 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CrO_3,\text{anhídrido acético}} p\text{-}ClC_6H_4CHO$

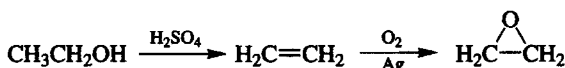
c) $C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}O_2NC_6H_4CH_3 \xrightarrow[H^+]{KMnO_4}$

$$p\text{-}O_2NC_6H_4COOH \xrightarrow{SOCl_2} p\text{-}O_2C_6H_4COCl \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} p\text{-}O_2NC_6H_4COC_6H_5$$

No se puede pasar por acilación el $C_6H_5NO_2$ con el C_6H_5COCl porque el NO_2 desactiva el anillo.

d) $C_6H_6 \xrightarrow[Fe]{Br_2} C_6H_5Br \xrightarrow{Mg} C_6H_5MgBr \xrightarrow{H_2C{-}CH_2\ (\text{O})} C_6H_5CH_2CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4}$

$$C_6H_5CH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2} C_6H_5CH_2COCl \xrightarrow{(CH_3)_2CuI} C_6H_5CH_2COCH_3$$



$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} H_2C{=}CH_2 \xrightarrow[Ag]{O_2} H_2C{-}CH_2\ (\text{O})$$



$$CH_3OH \xrightarrow{HBr} CH_3Br \xrightarrow{Li} CH_3Li \xrightarrow{CuI} (CH_3)_2CuLi$$

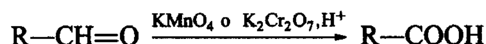
e) $C_6H_5CH_3 + CO, HCl \xrightarrow[CuCl]{AlCl_3} p\text{-}CH_3C_6H_4CHO$

15.3 OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN

OXIDACIÓN

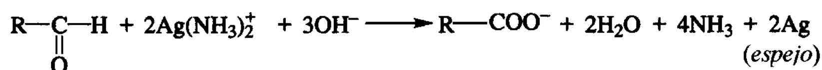
1. A ácidos carboxílicos

Los **aldehídos** sufren la oxidación:



$$R{-}CH{=}O \xrightarrow{KMnO_4\ o\ K_2Cr_2O_7,H^+} R{-}COOH$$

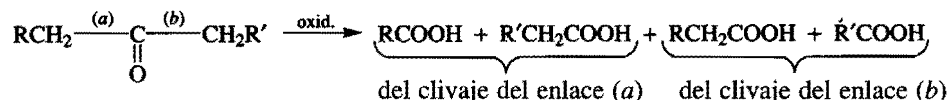
Un oxidante moderado es el **reactivo de Tollens**, $Ag(NH_3)_2^+$ (de la Ag^+ y el NH_3)



$$R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}H + 2Ag(NH_3)_2^+ + 3OH^- \longrightarrow R{-}COO^- + 2H_2O + 4NH_3 + \underset{(espejo)}{2Ag}$$

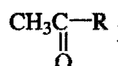
La aparición de un espejo brillante Ag es una prueba positiva para los aldehídos. El RCHO tiene que ser soluble en una solución acuosa de alcohol. Este oxidante moderado permite que el —CHO se oxide en una molécula que tiene grupos más difíciles de oxidar, como los OH primarios o secundarios.

Las **cetonas** resisten la oxidación moderada, pero con oxidantes fuertes a altas temperaturas pueden sufrir clivaje de los enlaces C—C en cualquier lado del grupo carbonilo para dar una mezcla de ácidos carboxílicos.



2. Vía reacción del haloformo

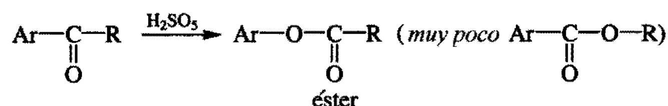
Las metilcetonas,



se oxidan con rapidez mediante el NaOI (NaOH + I_2) a yodoformo, CHI_3, y $RCOO^-Na^+$. (*Véase* el problema 13.41.)

3. Con peroxiácidos

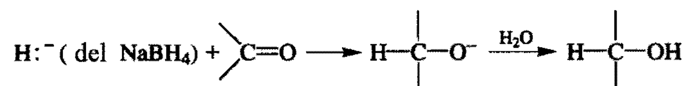
En la **reacción de Baeger-Villiger**, una **cetona** se oxida a un éster mediante el ácido persulfúrico, H_2SO_5.



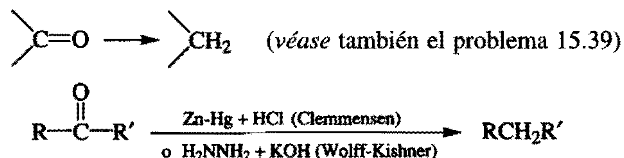
Cuando una arilalquil cetona se oxida, el R se mantiene unido al carbono carbonilo y el Ar se une al O del grupo éster.

REDUCCIÓN

1. A alcoholes mediante hidruros metálicos o H_2/catalizador



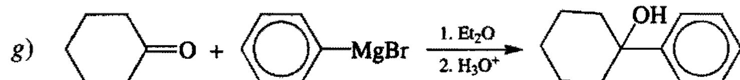
2. A metileno

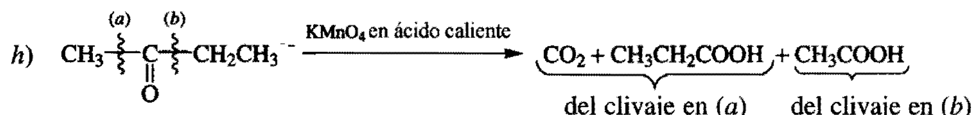


La reacción de Clemmensen se utiliza principalmente con arilalquil cetonas, $\mathrm{Ar\underset{\overset{\|}{O}}{C}R \longrightarrow ArCH_2R}$.

Problema 15.17 Dé los productos de reacción para: *a*) benzaldehído + reactivo de Tollens; *b*) ciclohexanona + HNO_3, caliente; *c*) acetaldehído + $KMnO_4$ diluido; *d*) fenilacetaldehído + $LiAlH_4$; *e*) metilvinil cetona + H_2/Ni; *f*) metilvinil cetona + $NaBH_4$; *g*) ciclohexanona + C_6H_5MgBr y luego, H_3O^+; *h*) metiletil cetona + oxidante fuerte; *i*) metiletil cetona + $Ag(NH_3)_2^+$. ◀

a) $C_6H_5COO^-NH_4^+$, Ag°
b) $HOOC(CH_2)_4COOH$,
c) CH_3COOH,
d) $C_6H_5CH_2CH_2OH$,
e) CH_3—$CH(OH)CH_2CH_3$ (C=O y C=C se reducen),
f) CH_3—$CH(OH)CH{=}CH_2$ (solamente se reduce C=O, no el —C=C—).

g) 

h) 

i) No hay reacción.

3. Dismutación. Reacción de Cannizzaro

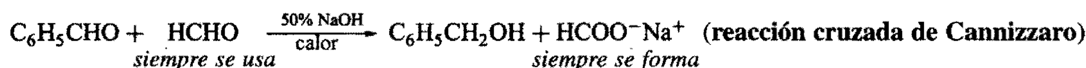
Los aldehídos sin ningún H en el C α sufren autooxidación-reducción (dismutación) en álcali concentrado caliente.



$$2HCHO \xrightarrow[\text{calor}]{50\%\ NaOH} CH_3OH + HCOO^-Na^+$$



$$2C_6H_5CHO \xrightarrow[\text{calor}]{50\%\ NaOH} C_6H_5CH_2OH + C_6H_5COO^-Na^+$$



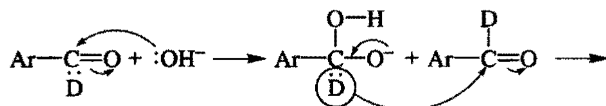
$$\underset{\textit{siempre se usa}}{C_6H_5CHO + HCHO} \xrightarrow[\text{calor}]{50\%\ NaOH} \underset{\textit{siempre se forma}}{C_6H_5CH_2OH + HCOO^-Na^+}$$ **(reacción cruzada de Cannizzaro)**

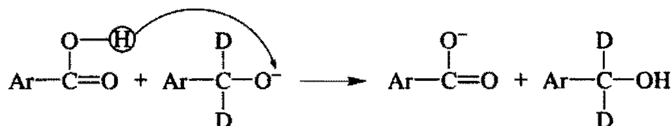
Problema 15.18 Diseñe un mecanismo para la reacción de Cannizzaro a partir de las reacciones



$$2ArCDO \xrightarrow[H_2O]{OH^-} ArCOO^- + ArCD_2OH \qquad 2ArCHO \xrightarrow[D_2O]{OD^-} ArCOO^- + ArCH_2OH$$ ◀

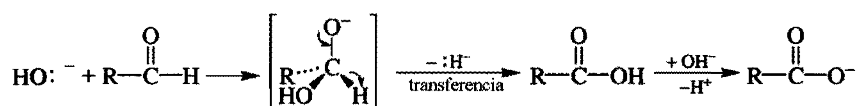
Los D del OD^- y el D_2O (solvente) no se encuentran en los productos. La molécula de ArCDO que se oxida tiene que transferir su D a la molécula que se reduce. También se tiene que asignar un rol al OH^-.





Problema 15.19 Para la reacción de Cannizzaro, indique *a)* por qué la reacción no se puede usar con aldehídos que tienen un H α, —CHCHO; *b)* el rol de OH^- y del OD^- (problema 15.18); *c)* el producto de la reacción con etanodial, O=CH—CH=O; *d)* los productos de la reacción de una reacción cruzada de Cannizzaro entre (i) formaldehído y benzaldehído, (ii) benzaldehído y *p*-clorobenzaldehído. ◀

a) Un H α es ácido y se remueve mediante el OH^-, dejando un carbanión que sufre las otras reacciones.
b) OH^- y OD^- son nucleófilos fuertes que atacan al C electrofílico del enlace C=O para dar un producto intermedio tetraédrico. Este producto intermedio restablece el grupo de resonancia estabilizada C=O mediante la transferencia de un $:H^-$ al enlace C=O de otra molécula de aldehído.



c) Una reacción de Cannizzaro interna produce ácido hidroxiacético, $HOCH_2COOH$.

d) (i) H_2CO es atacado principalmente por el OH^- porque es más electrofílico que el PhCHO, cuyo grupo Ph deslocaliza la deficiencia electrónica del C del enlace C═O. (ii) Existe poca diferencia en la reactividad de los dos aldehídos y en ambos conjuntos de productos se encuentran PhCOOH y $PhCH_2OH$ mezclados con *p*-ClC_6H_4COOH y *p*-$ClC_6H_4CH_2OH$.

15.4 REACCIONES DE ADICIÓN DE NUCLEÓFILOS A >C=O

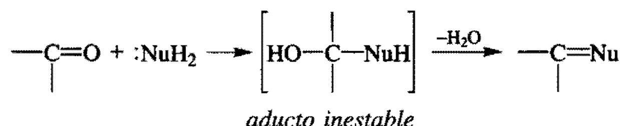
El C del grupo carbonilo es electrofílico,



[problema 2.24 *b*)] e inicialmente forma un enlace con nucleófilos fuertes.

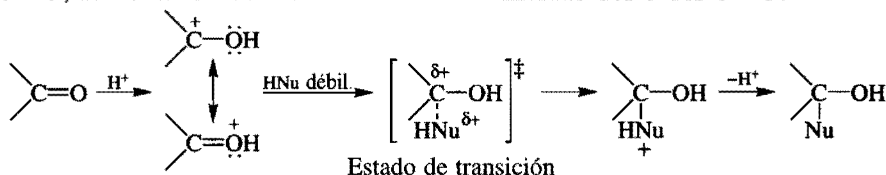


Por ejemplo, el $:Nu^-$ puede ser $:R'^-$ de R′MgX o $:H^-$ de $NaBH_4$. Con $:NuH_2$, el aducto pierde agua para dar el enlace —C═Nu.



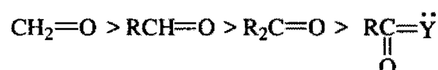
El $:NuH_2$, es más frecuente una amina primaria, RNH_2, o uno de sus derivados, como el $HONH_2$ (hidroxilamina).

El ácido aumenta la velocidad de adición de nucleófilos débiles a través de la protonación inicial del O del enlace C═O, aumentando de ese modo la electrofilicidad del C del C═O.



La reactividad del grupo carbonilo disminuye con el incremento en el tamaño de los R y con la donación de electrones a través del R. Los R que retiran electrones aumentan la reactividad del enlace C═O.

Problema 15.20 El orden de reactividad en la adición nucleofílica es



Explique este orden en términos de factores estéricos y electrónicos. ◀

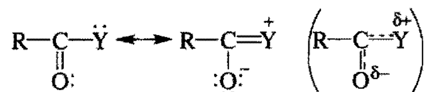
Un cambio de la hibridación a partir de un C con sp^2 trigonal a un C con hibridación sp^3 tetraédrico en el estado de transición, está acompañado por el aglutinamiento de los cuatro grupos en el C. El agrupamiento y la desestabilización del estado de transición están en el orden de



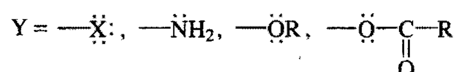
$$CH_2{=}O < RCH{=}O < R_2C{=}O$$

Además, el R que dona electrones intensifica la carga – que se desarrolla en el O, la cual desestabiliza el estado de transición y la reactividad disminuye.

En RCY,  el enlace π extendido entre —Y y C═O,



reduce la entalpía del estado fundamental, eleva $\Delta H^{\ddagger}$ y reduce la reactividad del enlace C═O hacia el ataque nucleofílico. De ahí que los RCOY derivados ácidos en donde



son menos reactivos que RCHO o R_2CO.

Problema 15.21 Explique el orden de reactividad de $ArCH_2COR > R_2C{=}O > ArCOR > Ar_2CO$ en la adición nucleofílica. ◀

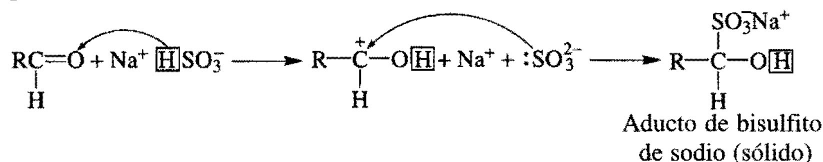
Cuando los Ar como —Y: están unidos al doble enlace C═O (problema 15.20), son donantes de electrones a través del enlace π extendido (resonancia) y desactivan el C═O. Dos Ar son más desactivantes que un Ar. En el $ArCH_2COR$ solamente prevalece el efecto inductivo de atracción de electrones del Ar; en consecuencia, el $ArCH_2$ aumenta la reactividad del C═O.

Problema 15.22 ¿Por qué la formación de cianohidrina es útil en las síntesis? ◀

La cianohidrina no solamente agrega un C adicional en el sitio del C═O, sino que también introduce dos nuevos grupos funcionales, el OH y el CN, que se pueden utilizar para introducir otros grupos funcionales. El OH se puede usar para formar un alqueno (C═C), un éter (—RO) o un compuesto halógeno (C—X); el triple enlace C≡N se puede reducir a una amina (CH_2NH_2), se puede hidrolizar a un grupo carboxilo (COOH), o reaccionar con reactivos de Grignard si el OH está protegido.

Problema 15.23 El $NaHSO_3$ reacciona con RCHO en EtOH para dar un aducto sólido. *a*) Escriba una ecuación para la reacción. *b*) Explique por qué solamente reaccionan el RCHO, las metilcetonas ($RCOCH_3$) y las cetonas cíclicas. *c*) Si el compuesto carbonilo puede regenerarse al tratar el aducto con ácido o base, explique cómo se puede usar esta reacción con $NaHSO_3$ para separar el RCHO de compuestos no carbonilos como el RCH_2OH. ◀

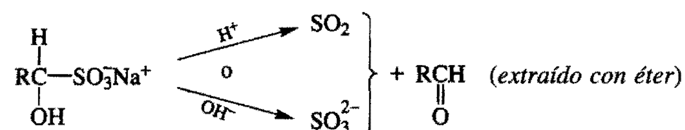
a) HSO_3^- puede protonar el RCHO.



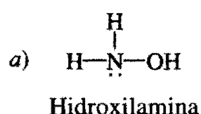
Se forma un enlace C—S debido a que el S es un sitio más nucleofílico que el O.

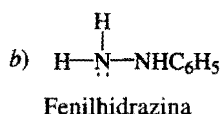
b) El SO_3^{2-} es un ion grande y reacciona únicamente si el enlace C═O no tiene impedimento estérico, como es el caso del RCHO, el $RCOCH_3$ y las cetonas cíclicas.

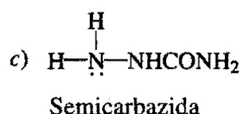
c) El aducto sólido se filtra de la solución etanólica del RCH_2OH sin reaccionar, y luego se descompone por ácido o base:



Problema 15.24 Escriba la fórmula del derivado sólido que se forma cuando un aldehído o una cetona reacciona con cada uno de los siguientes derivados de amoniaco:

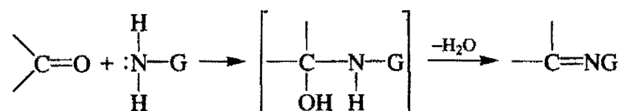
a) 

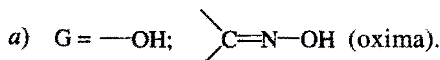
b) 

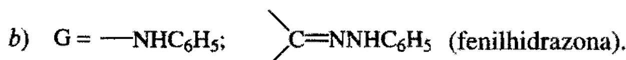
c) 

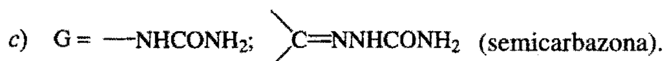
Hidroxilamina Fenilhidrazina Semicarbazida

Como estos nucleófilos son del tipo $:NuH_2$, a la adición le sigue la deshidratación.



a) G = —OH;  C=N—OH (oxima).

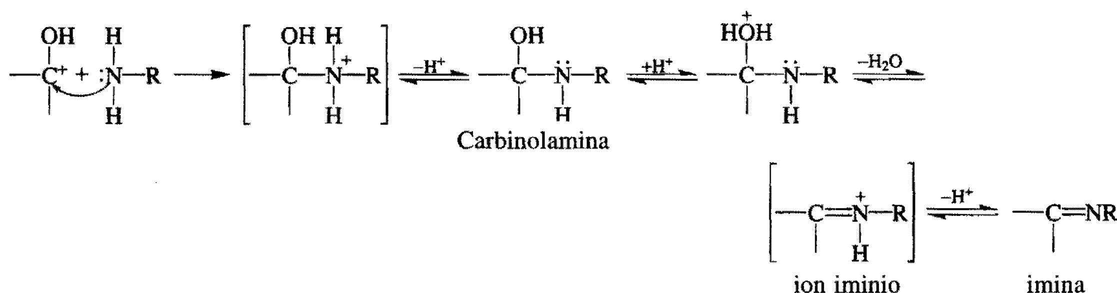
b) G = —NHC_6H_5;  C=$NNHC_6H_5$ (fenilhidrazona).

c) G = —$NHCONH_2$;  C=$NNHCONH_2$ (semicarbazona).

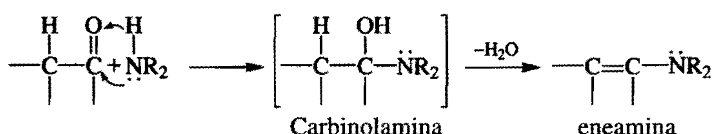
Los puntos de fusión de estos derivados sólidos se usan para identificar compuestos carbonilo.

Problema 15.25 ¿Por qué los compuestos carbonilo que tienen un H α reaccionan con R_2NH (secundario) para producir **enaminas**, —C=C— NR_2, pero dan **iminas** C—C=NR con RNH_2 primario?

Después de la protonación del O, el RNH_2 nucleofílico se adiciona al C y el aducto pierde H^+ para dar la **carbinolamina**. La deshidratación procede por la protonación del O del OH, pierde el H_2O y luego pierde el H^+, para dar la imina.



La carbinolamina formada a partir del R_2NH carece de un H en el N, y su deshidratación implica, en cambio, la pérdida del H α ácido para dar la eneamina con resonancia estabilizada.



Problema 15.26 La reacción de un mol de semicarbazida con una mezcla de un mol de cada uno de los compuestos ciclohexanona y benzaldehído, precipita la semicarbazona ciclohexanona, pero después de unas pocas horas el precipitado es la semicarbazona benzaldehído. Explique esta situación. ◀

El enlace C=O de la ciclohexanona no se desactiva por el grupo C_6H_5 liberador de electrones y no sufre de impedimento estérico. La semicarbazona de ciclohexanona es el producto cinéticamente controlado. Los efectos de la conjugación hacen que el $PhCH{=}NNHCONH_2$ sea más estable y su formación es termodinámicamente controlada. En estas reacciones reversibles el equilibrio se traslada al producto más estable (figura 15-1).

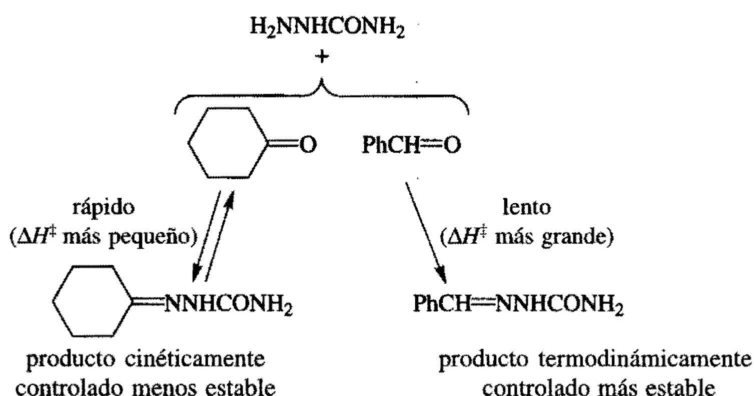
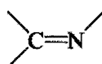


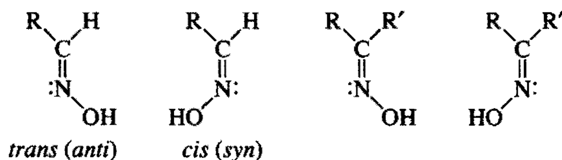
Fig. 15-1

Problema 15.27 Las cetonas simétricas, $R_2C{=}O$, forman una oxima simple, pero los aldehídos y las cetonas asimétricas pueden formar dos oximas isoméricas. Explique esta condición. ◀

El enlace π en

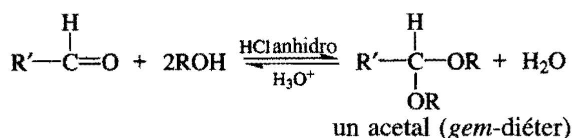


evita la libre rotación y, por consiguiente, el isomerismo geométrico ocurre si los grupos del C carbonilo son disímiles. Los antiguos términos de *syn* y *anti* también se usan en lugar de *cis* y *trans*, respectivamente,



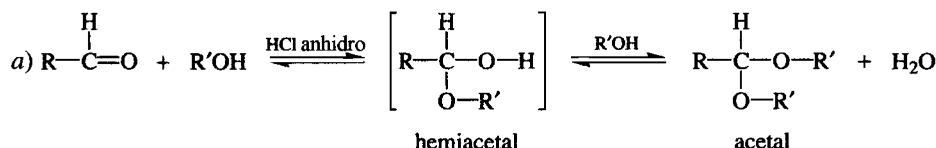
trans (*anti*) *cis* (*syn*)

15.5 ADICIÓN DE ALCOHOLES: FORMACIÓN DE ACETAL Y CETAL

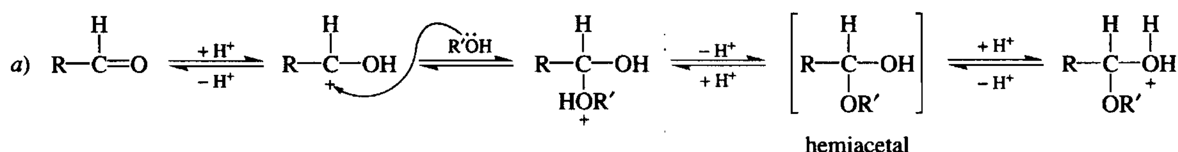


En H_3O^+, el R′CHO se regenera porque los acetales sufren de clivaje catalizado con ácido mucho más fácilmente que los éteres. Como los acetales son estables en medio neutro o básico, se utilizan para proteger el grupo —CH═O. Las cetonas que no tienen impedimento forman cetales, $R_2C(OR')_2$. El RSH forma tioacetales, $RCH(SR')_2$, y los tiocetales dan $R_2C(SR')_2$.

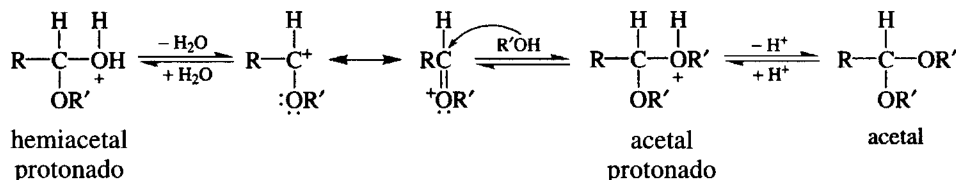
Problema 15.28 Dé los mecanismos para *a*) formación de acetal catalizado con ácido.

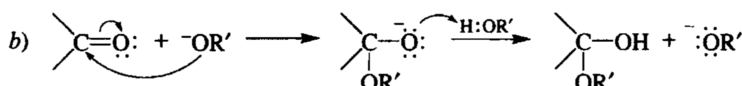


b) Formación de hemiacetal inducido con base en OR^- en ROH. ◀



A partir del hemiacetal protonado, el mecanismo es similar aquel para la formación de éteres a partir de alcoholes [problema 14.7 *b*)].

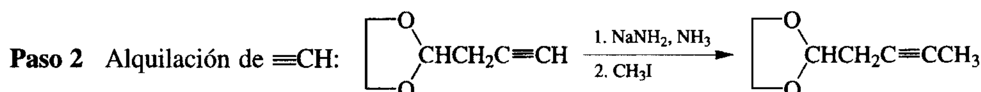


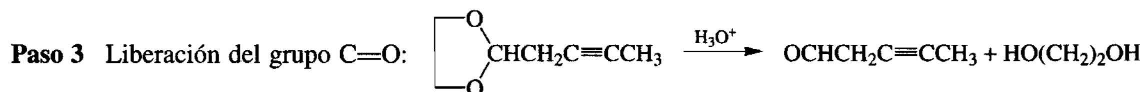


Problema 15.29 Muestre cómo un grupo C═O se puede proteger mediante la formación de acetal en la conversión de $OHCCH_2C{\equiv}CH$ a $OHCCH_2C{\equiv}CCH_3$. ◀

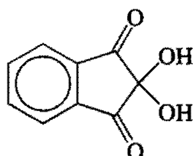
La introducción del CH_3 requiere que el C terminal del alquino se convierta primero en un carbanión y luego en un producto metilado. Tal carbanión, actuando como el grupo R del RMgX, reaccionará con el grupo C═O de otra molécula antes que se pueda convertir en un metilado. Para evitar esto, el enlace C═O se protege con la formación de acetal antes que se forme el carbanión. El acetal es estable bajo condiciones básicas de las reacciones de metilación. Más adelante, el aldehído es liberado por la hidrólisis ácida catalizada.





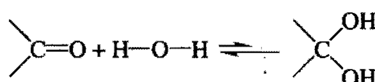


Problema 15.30 En medio ácido, la mayoría de los aldehídos forman hidratos no aislables (*gem*-dioles). Dos excepciones son el hidrato de cloral que es estable, $Cl_3CCH(OH)_2$, y la ninhidrina,



a) Dadas las energías de enlace 749, 464 y 360 kJ/mol para C=O, O—H y C—O, respectivamente, muestre por qué el equilibrio típicamente se encuentra hacia el compuesto carbonilo. *b*) Explique las excepciones. ◀

a) Al calcular el ΔH para



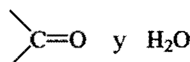
se obtiene

$$[749 + 2(464)] + [2(-360) + 2(-464)] = \Delta H$$

(C=O) (O—H) (C—O) (O—H)

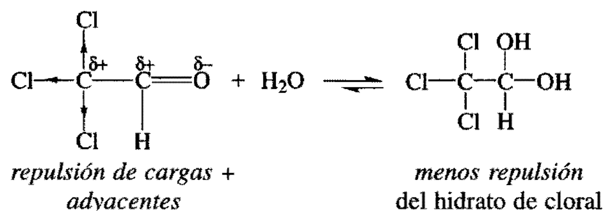
clivajes *endotérmicos* — formaciones *exotérmicas*

o ΔH = +29 kJ/mol. La formación del hidrato es endotérmica y no se favorece. El lado carbonilo también se favorece por la entropía debido a que las dos moléculas,

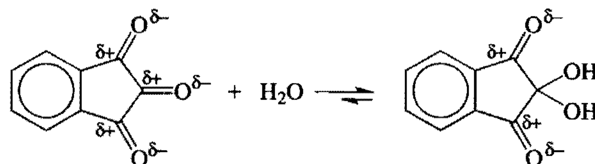


son más aleatorias que una molécula de *gem*-diol.

b) Los grupos que atraen fuertemente electrones en un C α desestabilizan un grupo carbonilo adyacente debido a la repulsión de las cargas + adyacentes. La formación del hidrato supera a las fuerzas de repulsión.

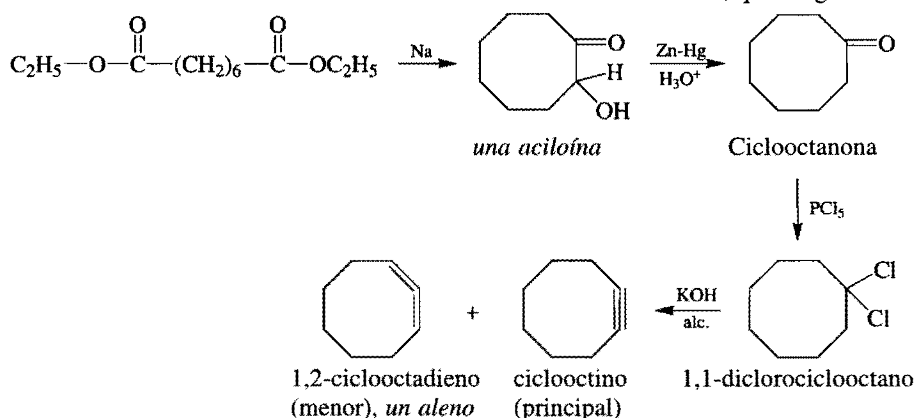


La hidratación del grupo carbonilo intermedio de ninhidrina remueve ambos pares de repulsiones.



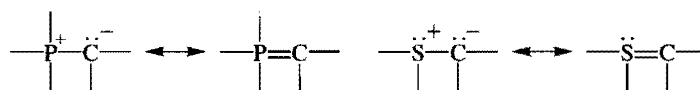
Problema 15.31 Muestre los pasos en la síntesis del **ciclooctino,** el anillo más pequeño con un triple enlace, a partir de $C_2H_5OOC(CH_2)_6COOC_2H_5$. ◀

El 1,8-diéster se convierte en una **aciloína** con un anillo de ocho miembros, que luego se cambia al alquino.

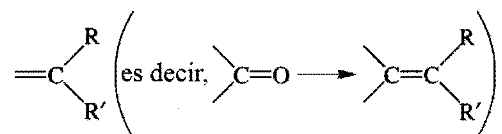


15.6 ATAQUE CON ILUROS; REACCIÓN DE WITTIG

Un carbanión C puede formar un enlace π, *p-d* (sección 3.11) con un P o S adyacentes. El resultado en la deslocalización de la carga es especialmente efectivo si el P o el S, que llenan el orbital vacío d, también tienen una carga +. Los carbaniones con estas características se llaman **iluros**, por ejemplo,



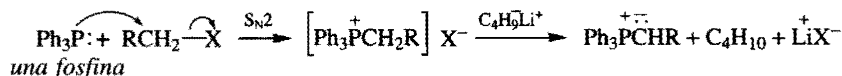
La **reacción de Wittig** utiliza iluros P para cambiar el O del grupo carbonilo a



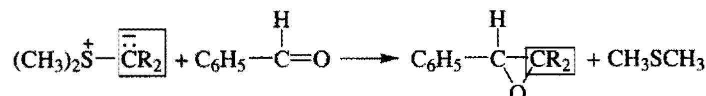
La parte del carbanión del iluro reemplaza el O.



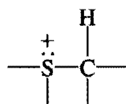
El iluro se prepara en dos pasos a partir del RX.



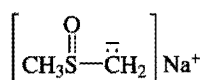
Los iluros de azufre reaccionan con aldehídos y cetonas para formar epóxidos (oxiranos):



El iluro de azufre se forma a partir de la sal de sulfonio,

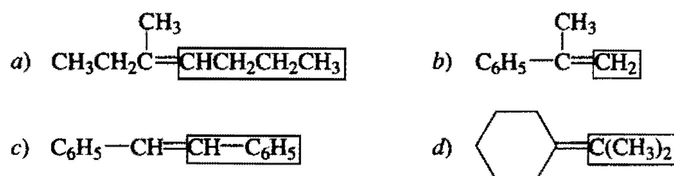


con una base fuerte, como el metiluro dimetiloxosulfonio de sodio,

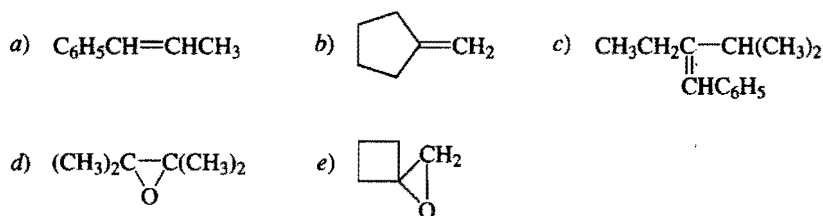


Problema 15.32 ¿Cuáles alquenos se forman a partir de los siguientes pares de compuestos iluro-carbonilo? *a*) 2-butanona y $CH_3CH_2CH_2CH{=}P(C_6H_5)_3$, *b*) acetofenona y $(C_6H_5)_3P{=}CH_2$, *c*) benzaldehído y C_6H_5—$CH{=}P(C_6H_5)_3$, *d*) ciclohexanona y $(C_6H_5)_3P{=}C(CH_3)_2$. (Sin considerar la estereoquímica.) ◀

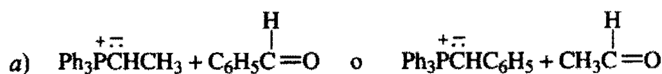
Las partes que se encuentran en recuadro proceden del iluro.



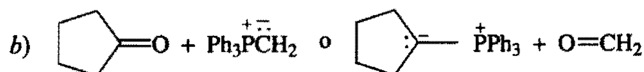
Problema 15.33 Dé las estructuras del compuesto de iluro y carbonilo necesario para preparar:

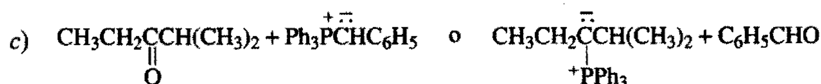


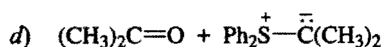
◀

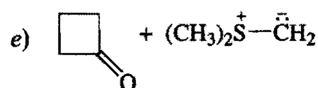


La geometría *cis-trans* del alcano recibe la influencia de la naturaleza de sustituyentes, solventes y sales disueltas. Los solventes polares próticos o apróticos favorecen el isómero *cis*.



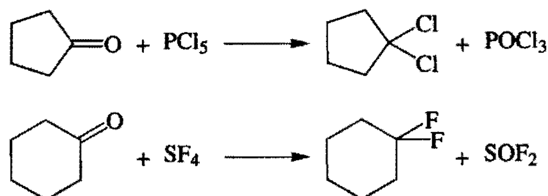






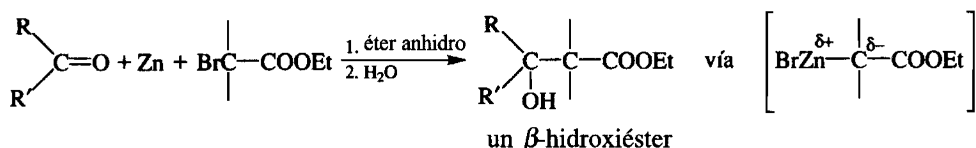
15.7 REACCIONES VARIAS

1. Conversión a dihaluros



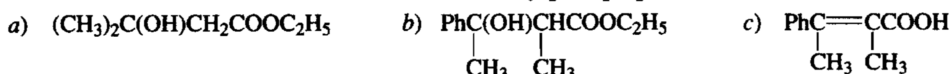
2. Reacción de Reformatsky

Las cetonas o los aldehídos pueden reaccionar para formar β-hidroxiésteres.



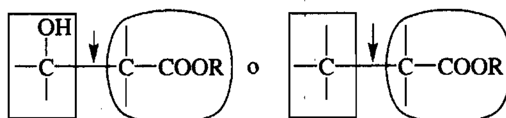
R′y R también pueden ser H o Ar.

Problema 15.34 Utilice la reacción de Reformatsky para preparar

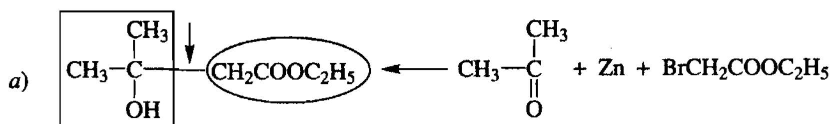


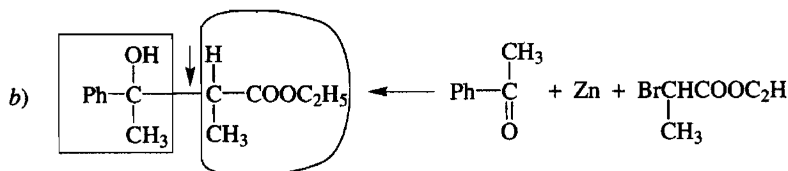
◀

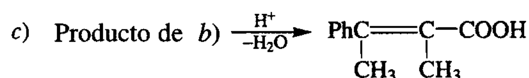
El enlace formado es



La estructura en el recuadro procede del compuesto carbonilo (aceptor); la estructura en el óvalo procede del α bromoéster (fuente del carbanión).



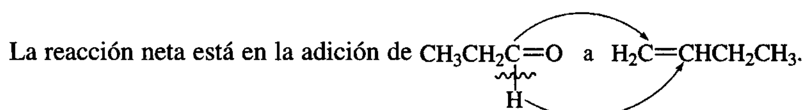


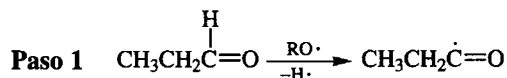


3. Reacciones del H aldehídico

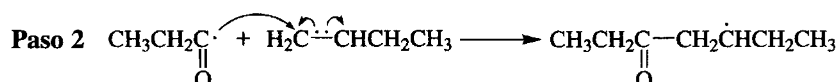
La química del H aldehídico, salvo por la oxidación a OH, es escasa. El enlace C—H puede romperse homolíticamente por la participación de un radical libre.

Problema 15.35 El propanal reacciona con 1-buteno en la presencia de uv o iniciadores de radical libre (peróxidos, fuentes de RO·) para dar $CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_2CH_3$. Dé los pasos para un mecanismo similar. ◀

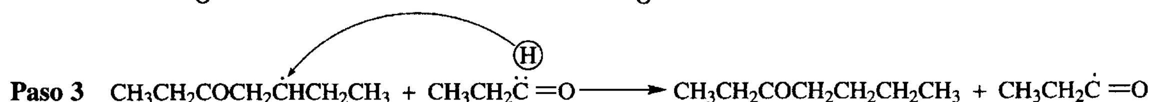




Paso 2



Paso 3



El paso 1 es el de iniciación. Los pasos 2 y 3 propagan la cadena.

15.8 RESUMEN DE LA QUÍMICA DE LOS ALDEHÍDOS

PREPARACIÓN

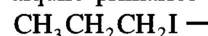
1. **Aldehídos alifáticos**

   a) **Oxidación**

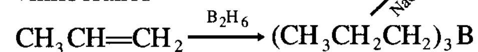
   Alcoholes primarios ($K_2Cr_2O_7$, H^+, 60 °C)



   Halogenuros de alquilo primarios (DMSO, base)



   Vinilboranos (H_2O_2, NaOH)



   $CH_3CH_2CH{=}O$

   b) **Hidrólisis** (NaOH)

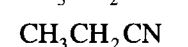


   c) **Reducción**



   ($Pd/BaSO_4/H_2$)



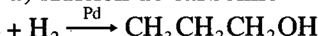


   ($LiAlH(t\text{-}BuO)_3$)

PROPIEDADES

1. **Aldehídos alifáticos**

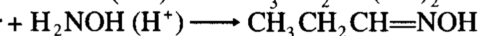
   a) **Adición de carbonilo**

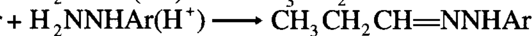


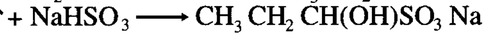


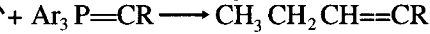












   b) **Reemplazo del oxígeno carbonílico**



   c) **Oxidación**



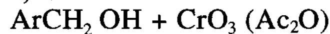
   d) **Radical libre** ($R\dot{C}{=}O$) + **Alqueno** (1. RO·, 2. $H_2C{=}CH_2$)



PREPARACIÓN

2. **Aldehídos aromáticos**

   a) **Oxidación**

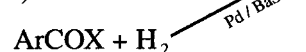


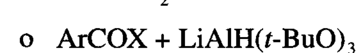


   b) **Hidrólisis**

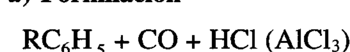


   c) **Reducción** ($Pd/BaSO_4$)





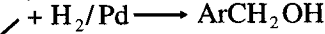
   d) **Formilación**



PROPIEDADES

2. **Aldehídos aromáticos**

   a) **Reducción**



   b) **Adición de carbonilo**

   Como el caso de aldehídos alifáticos, con HCN, H_2NOH, RMgX, etc.

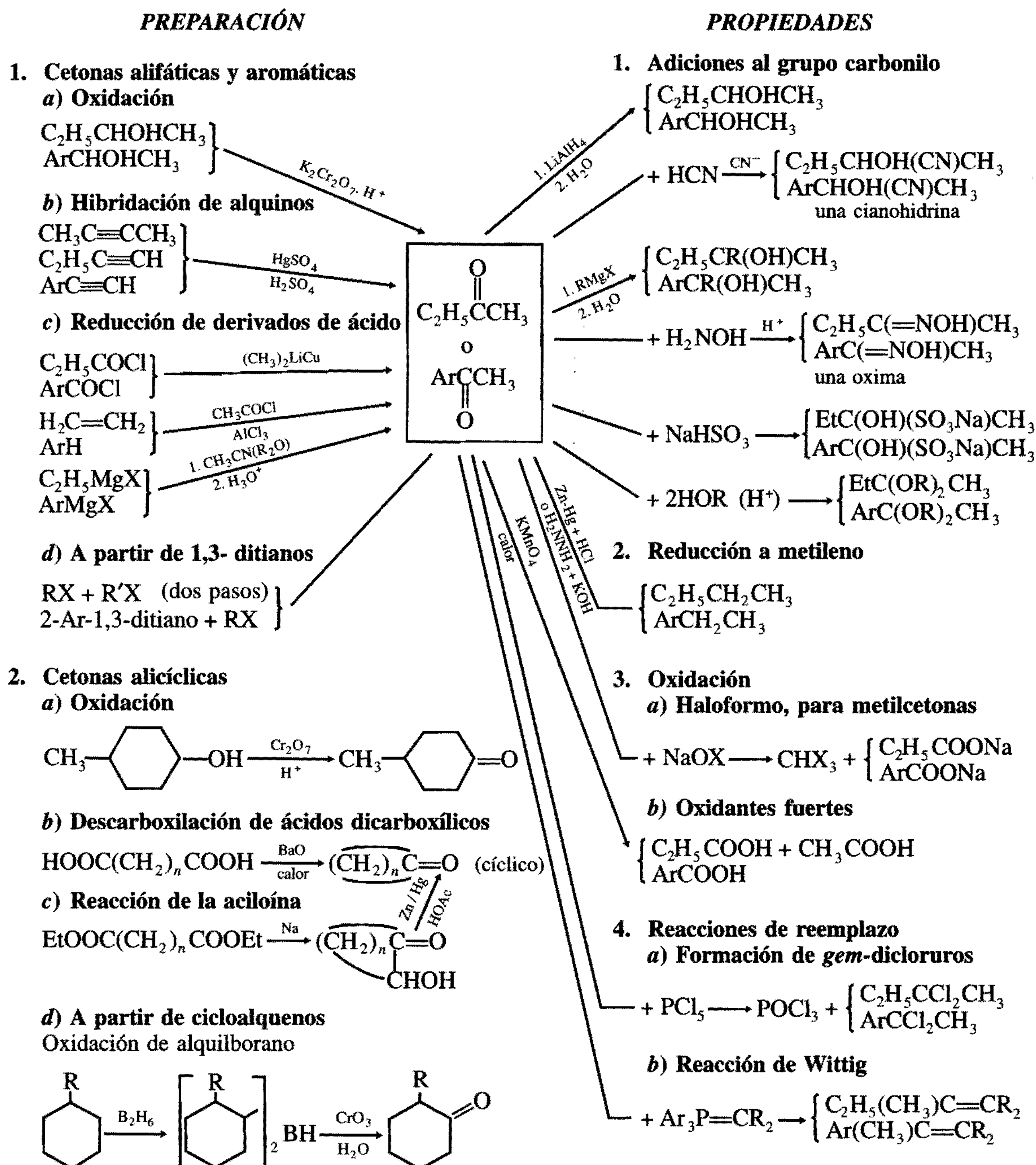
   c) **Oxidación**



   d) **Reacción de Cannizzaro**



15.9 RESUMEN DE LA QUÍMICA DE LAS CETONAS



Problemas complementarios

Problema 15.36 *a)* ¿Qué propiedades identifican un grupo carbonilo de aldehídos y cetonas? *b)* ¿Cómo se pueden distinguir los aldehídos y las cetonas? ◀

a) Un grupo carbonilo (1) forma derivados con compuestos de amoniaco sustituidos como el H_2NOH; (2) forma el aducto de bisulfito de sodio con $NaHSO_3$; (3) muestra una fuerte absorción ir entre 1690 a 1760 cm^{-1} (frecuencia de estiramiento de C═O); (4) muestra una débil absorción n-π^* en uv a 289 nm. *b)* El enlace H—C en RCHO tienen una absorción ir única a 2720 cm^{-1}. En la rmn, el H de CHO tiene un pico muy desprotegido (campo bajo) en δ = 9–10 ppm. Un RCHO da positivo en una prueba de Tollens.

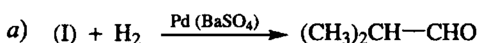
Problema 15.37 ¿Cuáles son las similitudes y diferencias entre los enlaces C═O y C═C? ◀

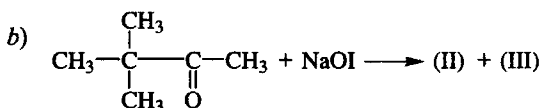
Ambos sufren reacciones de adición. Difieren en que el C del enlace C═O es más electrofílico que un C del enlace C═C porque el O es más electronegativo que C. En consecuencia, el C de C═O reacciona con nucleófilos. El C═C es nucleofílico y agrega principalmente electrófilos.

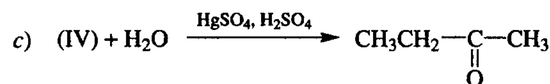
Problema 15.38 Dé otro nombre aceptable a cada uno de los siguientes compuestos: *a)* dimetil cetona, *b)* 1-fenil-2-butanona, *c)* etil isopropil cetona, *d)* dibencil cetona, *e)* viniletil cetona. ◀

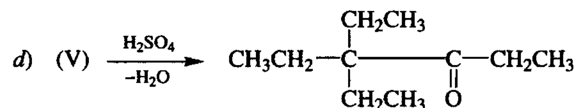
a) acetona o propanona, *b)* benciletil cetona, *c)* 2-metil-3-pentanona, *d)* 1,3-difenil-2-propanona, *e)* 1-penten-3-ona.

Problema 15.39 Identifique las sustancias de (I) a (V).

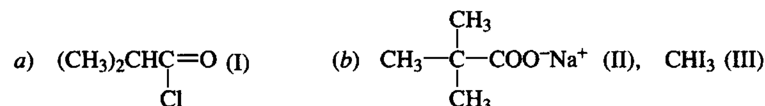


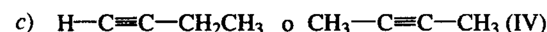


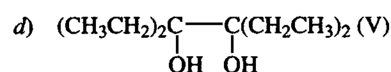




◀







Problema 15.40 Mediante reacciones rápidas en tubos de prueba, distinga entre *a)* pentanal y dietil cetona, *b)* dietil cetona y metil *n*-propil cetona, *c)* pentanal y 2,2-dimetilpropanal, *d)* 2-pentanol y 2-pentanona. ◀

a) El pentanal, un aldehído da positivo en una prueba de Tollens (espejo de la Ag). *b)* Solamente la metilcetona da CHI_3 (precipitado amarillo) en tratamiento con NaOI (prueba de yodoformo). *c)* A diferencia del pentanal,

2,2-dimetilpropanal no tiene H α y de ese modo no sufre la condensación del aldol. En medio básico el pentanal, da una solución coloreada. *d*) Solamente la cetona 2-pentanona da una oxima sólida con H_2NOH. Adicionalmente, el 2-pentanol se oxida por medio del CrO_3 (el color cambia, pasa de rojo-naranja a verde). Ambos dan positivo en una prueba de yodoformo.

Problema 15.41 Utilice el benceno y cualquier compuesto alifático e inorgánico para preparar *a*) 1,1-difeniletanol; *b*) 4,4-difenil-3-hexanona. ◀

a) El alcohol terciario deseado se forma mediante la reacción de un reactivo de Grignard con una cetona a través de dos posibles combinaciones:

$$(C_6H_5)_2CO + CH_3MgBr \quad \text{o} \quad C_6H_5COCH_3 + C_6H_5MgBr$$

Como es más fácil producir $C_6H_5COCH_3$ que $(C_6H_5)_2CO$ a partir deC_6H_6, se utiliza el último par. El benceno se usa para preparar ambos productos intermedios.

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_6 + CH_3COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + \\ C_6H_6 \xrightarrow[Fe]{Br_2} C_6H_5Br \xrightarrow[Et_2O]{Mg} C_6H_5MgBr \end{array}\right\} \xrightarrow[\text{2. } H_2O]{\text{1. reacción}} (C_6H_5)_2C(OH)CH_3$$

b) El C cuaternario del $CH_3CH_2CO\overset{4°C}{C}Ph_2CH_2CH_3$ es adyacente al enlace C═O, y esto sugiere una transposición del pinacol de

$$CH_3CH_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}Ph—\underset{OH}{\underset{|}{C}}PhCH_2CH_3$$

que se forma a partir del CH_3CH_2COPh, como sigue:

$$C_6H_6 + CH_3CH_2COCl \xrightarrow{AlCl_3} PhCOCH_2CH_3 \xrightarrow[Et_2O]{Mg} CH_3CH_2—\overset{Ph}{\overset{|}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}}—\overset{Ph}{\overset{|}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}}—CH_2CH_3 \xrightarrow{H^+} \text{producto}$$

Problema 15.42 Utilice alcoholes butílicos y cualquier material inorgánico para preparar 2-metil-4-heptanona.◀

El enlace indicado

$$CH_3CH_2CH_2\underset{O}{\underset{\|}{C}}\overset{\downarrow}{—}CH_2CH(CH_3)_2$$

se forma de dos compuestos con cuatro carbonos mediante una reacción de Grignard.

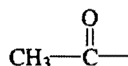
$$\begin{array}{lcl} CH_3CH_2CH_2CH_2OH & CH_3—\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2Br \xleftarrow{PBr_3} & CH_3—\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H—CH_2OH \\ \text{Alcohol } n\text{-butílico} & & \text{Alcohol isobutílico} \\ \downarrow \text{Cu, calor} & \downarrow Mg & \\ CH_2CH_2CH_2CH{=}O \; + & CH_3—\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2MgBr \xrightarrow[\text{2. } H_2O,\, H^+]{\text{1. éter}} & CH_3CH_2CH_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}H\overset{\downarrow}{—}CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow{KMnO_4} \text{producto} \\ & & \text{2-metil-4-heptanol} \end{array}$$

Problema 15.43 El compuesto (A), $C_3H_{10}O$, forma una fenilhidrazona, da negativo en una prueba de Tollens y en pruebas de yodoformo, y se reduce a pentano. ¿Cuál es el compuesto? ◀

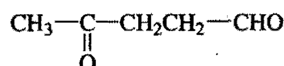
La formación de fenilhidrazona indica un compuesto carbonilo. Como el resultado es negativo en la prueba de Tollens excluye un aldehído, (A) tiene que ser una cetona. Un resultado negativo en una prueba de yodoformo excluye al grupo $CH_3C{=}O$, y el producto de la reducción, el pentano, establece que los C deben ser una cadena continua. El compuesto es $CH_3CH_2COCH_2CH_3$.

Problema 15.44 Un compuesto ($C_5H_8O_2$) se reduce a pentano. Con el H_2NOH forma una dioxima y también da positivo en las pruebas de yodoformo y de Tollens. Deduzca su estructura. ◀

La reducción al pentano indica que hay cinco C en una cadena continua. La dioxima muestra dos grupos carbonilo. La prueba positiva del CHI_3 orienta a

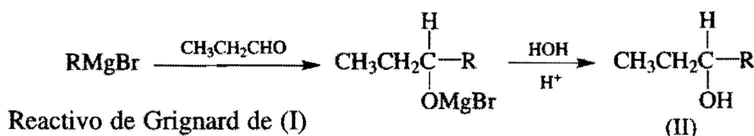


mientras el resultado positivo en la prueba de Tollens establece un grupo —CH=O. El compuesto es

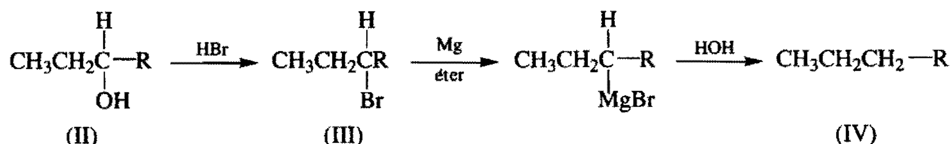


Problema 15.45 El reactivo de Grignard de RBr (I) con CH_3CH_2CHO da un alcohol secundario (II) que se convierte a R′Br (III), cuyo reactivo de Grignard se hidroliza a un alcano (IV). (IV) también se produce por acoplamiento (I) ¿Cuáles son los compuestos (I), (II), (III) y (IV)? ◀

Como CH_3CH_2CHO reacciona con el reactivo de Grignard de (I) para dar (II) después de la hidrólisis, (II) tiene que ser el alquil etil carbinol

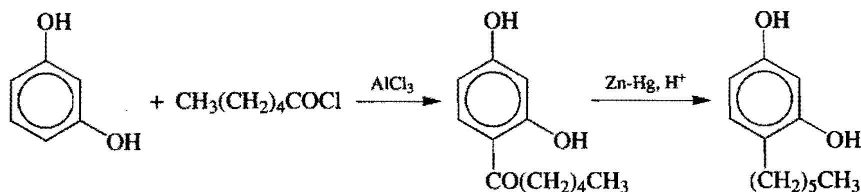


La conversión de (II) a (IV) es



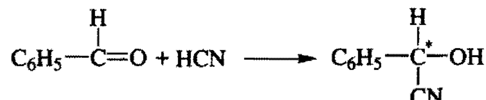
(IV) tiene que ser simétrico, dado que se forma por acoplamiento de (I). Por consiguiente, R es $—CH_2CH_2CH_3$. (I) es $CH_3CH_2CH_2Br$. (IV) es *n*–hexano. (II) es $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_2CH_3$. (III) es $CH_3CH_2CHBrCH_2CH_2CH_3$.

Problema 15.46 Exprese la siguiente descripción en una ecuación química: la acilación de Friedel-Crafts del resorcinol (1,3-dihidroxibenceno) con $CH_3(CH_2)_4COCl$ produce un compuesto que con la reducción de Clemmensen da el importante antiséptico, hexilresorcinol. ◀



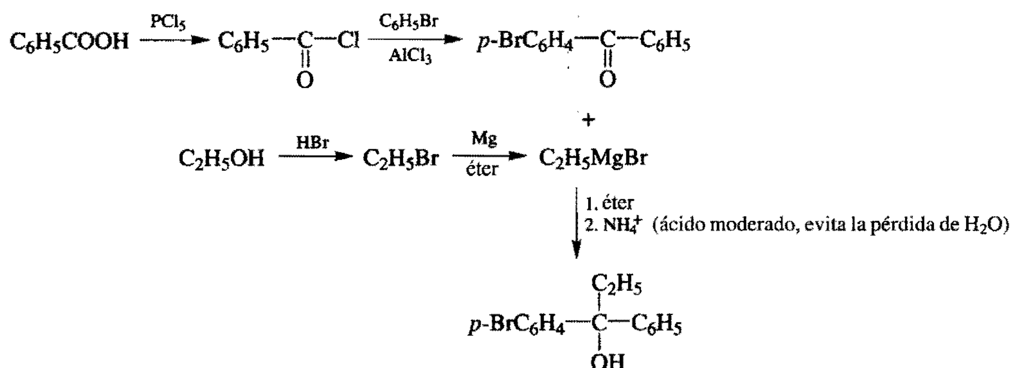
Problema 15.47 El tratamiento de benzaldehído con HCN produce una mezcla de dos isómeros que no se pueden separar mediante una destilación fraccionada muy cuidadosa. Explique su respuesta. ◀

La formación de la cianohidrina de benzaldehído crea un C quiral y produce una mezcla racémica, que no se puede separar por destilación fraccionada.



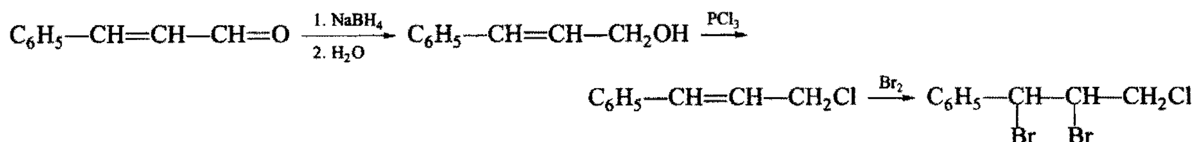
Problema 15.48 Prepare 1-fenil-1-(*p*-bromofenil)-1-propanol a partir del ácido benzoico, bromobenceno y etanol. ◀

El compuesto es un alcohol terciario, convenientemente producido a partir de una cetona y un reactivo de Grignard, como se muestra a continuación:



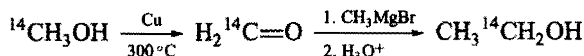
Problema 15.49 Convierta el aldehidocinámico o cinamoldehído, $C_6H_5—CH=CH—CH=O$, a 1-fenil-1,2-dibromo-3-cloropropano, $C_6H_5CHBrCHBrCH_2Cl$. ◀

Es necesario agregar Br_2 al C=C y convertir el —CHO a $—CH_2Cl$. Como el Br_2 oxida el —CHO a —COOH, —CHO tiene que convertirse a CH_2Cl antes de agregar Br_2.

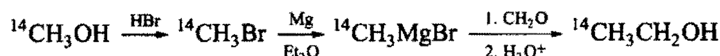


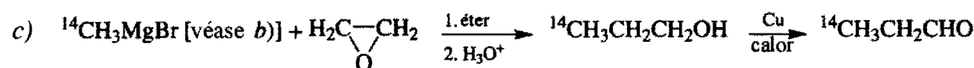
Problema 15.50 Los compuestos "marcados" en diferentes posiciones mediante isótopos como el ^{14}C (radiactivo), D (deuterio) y ^{18}O se utilizan para estudiar mecanismos de reacción. Sugiera una posible síntesis de cada uno de los compuestos marcados a continuación, usando el $^{14}CH_3OH$ como la fuente del ^{14}C, el D_2O como la fuente de D y el $H_2{}^{18}O$ como la fuente del ^{18}O. Una vez que se forma un compuesto marcado con ^{14}C, se puede utilizar para garantizar las síntesis. Utilice cualquier otro compuesto no marcado. *a)* $CH_3{}^{14}CH_2OH$, *b)* $^{14}CH_3CH_2OH$, *c)* $^{14}CH_3CH_2CHO$, *d)* $C_6H_5{}^{14}CHO$, *e)* $^{14}CH_3CHDOH$, *f)* $CH_3CH^{18}O$. ◀

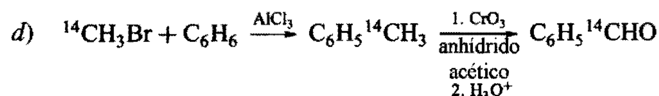
a) El alcohol primario con un C carbinol sugiere una reacción de Grignard con $H_2{}^{14}C=O$



b) Ahora, se identifica el reactivo de Grignard en lugar del H_2CO.

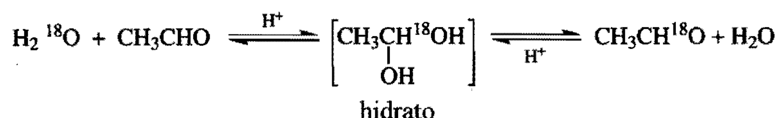






e) El D en el C carbinol se introduce mejor a través de la reducción de un grupo —CHO con un reductor marcado con D. El $^{14}CH_3CH_2OH$ de *b*) en presencia $\xrightarrow[\text{calor}]{\text{Cu}}$ $^{14}CH_3CHO$ entonces D_2/Pt o $LiAlD_4$ ⟶ $^{14}CH_3CHDOD \xrightarrow{H_2O} {}^{14}CH_3CHDOH$. El D del OD se intercambia fácilmente con exceso de H_2O.

f) Agregue CH_3CHO al exceso de $H_2{}^{18}O$ con una traza de HCl.



El hidrato inestable semimarcado puede perder H_2O para dar $CH_3CH^{18}O$.

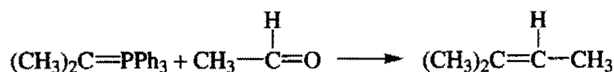
Problema 15.51 El cloruro de isopropilo se trata con trifenilfosfina (Ph_3P) y luego con NaOEt. El CH_3CHO se agrega al producto de la reacción para dar un compuesto, C_5H_{10}. Cuando el C_5H_{10} se trata con diborano y luego con CrO_3, se obtiene una cetona. Dé la fórmula estructural para el C_5H_{10} y el nombre de la cetona. ◀

La serie de las reacciones es:

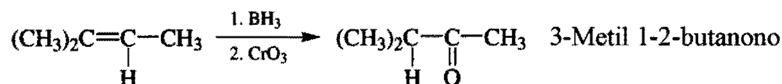
Formación del iluro



Reacción de Wittig



Hidroboración-oxidación anti-Markovnikov



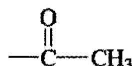
Problema 15.52 Deduzca la estructura de un compuesto, C_4H_6O, con los siguientes datos espectrales: *a*) Absorción electrónica a $\lambda_{max} = 213$ nm, $\varepsilon_{max} = 7100$ y $\lambda_{max} = 320$ nm, $\varepsilon_{max} = 27$. *b*) Bandas infrarrojas, entre otras, a 3000, 2900, 1675 (la más intensa) y 1602 cm^{-1}. *c*) La rmn del singulete en $\delta = 2.1$ ppm (tres H), tres multipletes que integran cada uno un H en $\delta = 5.0 - 6.0$ ppm. ◀

La fórmula del C_4H_6O indica dos grados de insaturación y puede representar un alquino o alguna combinación de dos anillos, grupos C═C y C═O.

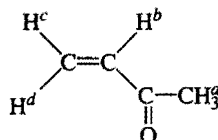
a) La λ_{max} a 213 nm procede de la transición $\pi \to \pi^*$. Es más intensa que la λ_{max} a 320 nm desde la transición $n \to \pi^*$. Ambos picos se desplazan a longitudes de onda más altas que las normales (190 y 280 nm, respectivamente), indicando de ese modo un compuesto carbonilo α,β-insaturado. Los dos grados de insaturación son un doble enlace C═C y un C═O.

b) Los picos dados y sus enlaces son 3000 cm^{-1}, sp^2 C—H; 2900 cm^{-1}, sp^3 C—H; 1675 cm^{-1}, C═O (probablemente conjugado a C═C), 1602 cm^{-1}, C═C. Todas son vibraciones de estiramiento. La ausencia de una banda a 2720 cm^{-1} significa que no hay ningún H aldehído. Probablemente el compuesto es una cetona.

c) El singulete en $\delta = 2.1$ ppm proviene de un



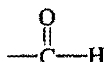
También existen tres H vinílicos no equivalentes ($\delta = 5.0$—6.0 ppm) que se interacoplan. El compuesto es



que se muestra con H no equivalentes.

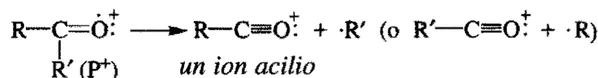
Problema 15.53 Un compuesto, $C_5H_{10}O$, tiene una banda de ir fuerte cerca de 1700 cm^{-1}. La rmn no muestra ningún pico en $\delta = 9$—10 ppm. El espectro de masa muestra el pico base (el más intenso) en *m/e* = 57 y nada en *m/e* = 43 o en *m/e* = 71. ¿Cuál es el compuesto? ◀

La banda ir fuerte en 1700 cm^{-1} indica un enlace C=O que explica la presencia de un grado de insaturación. La ausencia de una señal en $\delta = 9$-10 ppm significa que no hay ningún

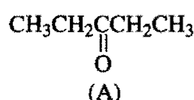


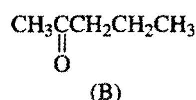
protón. El compuesto es una cetona, no un aldehído. La rmn es la mejor manera para diferenciar una cetona de un aldehído.

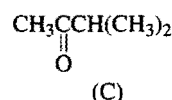
Los compuestos carbonilo sufren fragmentación para dar iones acilio estables.



Las posibles cetonas son:







Los compuestos (B) y (C) darían algo de $CH_3C{\equiv}O:^+$ (*m/e* = 43) y $C_3H_7C{\equiv}O:^+$ (*m/e* = 71). Estos picos estuvieron ausentes; por consiguiente el compuesto es (A), que se fragmenta en $CH_3CH_2C{\equiv}O:^+$ (*m/e* = 57).

Problema 15.54 Dé los pasos en la preparación del DDT, $(p\text{-}ClC_6H_4)_2CHCCl_3$, a partir del cloral (tricloroacetaldehído) y del clorobenceno en presencia del H_2SO_4. ◀



$$Cl_3CCHO \xrightarrow{H_2SO_4} Cl_3C\overset{+}{C}H(OH) \xrightarrow{PhCl} p\text{-}Cl\text{—}C_6H_4CHOHCCl_3 \xrightarrow{H_2SO_4} p\text{-}Cl\text{—}C_6H_4\overset{+}{C}HCCl_3 \xrightarrow{PhCl} DDT$$

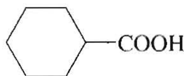
CAPÍTULO 16

Ácidos carboxílicos y sus derivados

16.1 INTRODUCCIÓN Y NOMENCLATURA

Los **ácidos carboxílicos** (RCOOH o ArCOOH) tienen el grupo **carboxilo**, $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$, que es un grupo **acilo** $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ unido al grupo OH.

Los nombres comunes, como en los ácidos **fórmico** (del latín *formica*, hormiga) y **butírico** (del latín *butiryco*, mantequilla) se basan en la fuente natural del ácido. La posición de los grupos sustituyentes se representa con letras griegas, α, β, γ, δ, etc. Algunos tienen nombres **derivados** del ácido acético, por ejemplo, el $(CH_3)_3CCOOH$ y el $C_6H_5CH_2COOH$ son el ácido trimetilacético y el ácido fenilacético, respectivamente. En ocasiones, se nombran como ácidos carboxílicos, por ejemplo, el

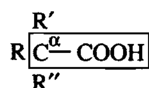


es el ácido ciclohexanocarboxílico

Los nombres de la IUPAC reemplazan la **–o** del alcano correspondiente con la forma **ácido -oico**: de ese modo, el CH_3CH_2COOH es el ácido propanoico. Los C se numeran; el C del COOH recibe el número 1. El C_6H_5COOH es el ácido benzoico. Los ácidos **Dicarboxílicos** contienen dos grupos COOH y su nombre se forma agregando la palabra **ácido** y el sufijo **–dioico** al nombre de la cadena más larga con los dos COOH.

Problema 16.1 Dé un nombre derivado de la IUPAC para los siguientes ácidos carboxílicos. Observe los nombres comunes. *a*) $CH_3(CH_2)_4COOH$ (ácido caproico), *b*) $(CH_3)_3CCOOH$ (ácido piválico), *c*) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2COOH$ (ácido γ-metilvalérico), *d*) $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ (ácido β-fenilpropiónico), *e*) $(CH_3)_2C(OH)COOH$ (ácido α-hidroxiisobutírico); *f*) $HOOC(CH_2)_2COOH$ (ácido succínico) (sin nombre derivado.) ◀

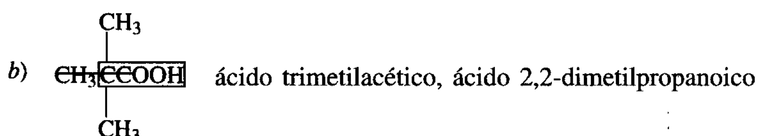
Para determinar los nombres de la IUPAC, encuentre la cadena más larga de C, incluido el C del COOH, como se muestra a continuación con una línea horizontal. Para el nombre derivado, encuentre y nombre los grupos unidos al C α:





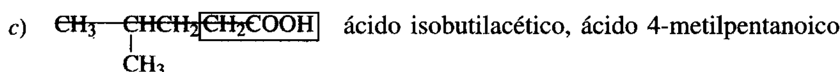
a) $CH_3CH_2CH_2CH_2$–CH_2COOH ácido *n*-butilacético, ácido hexanoico.

(seis C en la cadena más larga)



b) $CH_3C(CH_3)_2COOH$ ácido trimetilacético, ácido 2,2-dimetilpropanoico

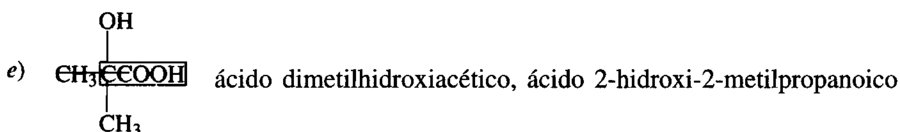
(tres C en la cadena más larga)



c) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2COOH$ ácido isobutilacético, ácido 4-metilpentanoico



d) $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ ácido bencilacético, ácido 3-fenilpropanoico

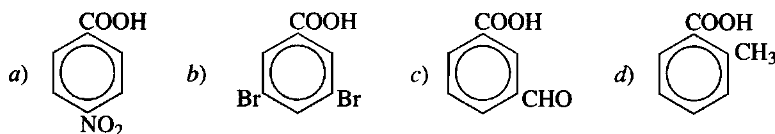


e) $CH_3C(OH)(CH_3)COOH$ ácido dimetilhidroxiacético, ácido 2-hidroxi-2-metilpropanoico



f) $HOOCCH_2CH_2COOH$ ácido butanodioico

Problema 16.2 Dé el nombre de los siguientes ácidos carboxílicos aromáticos: ◀

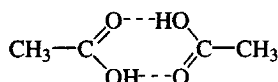


a) Ácido *p*-nitrobenzoico; *b)* ácido 3,5-dibromobenzoico; *c)* ácido *m*-formilbenzoico (el grupo COOH tiene prioridad sobre el CHO, por lo cual este compuesto se identifica como un ácido y no como un aldehído); *d)* ácido *o*-metilbenzoico, conocido más comúnmente como ácido *o*-toluénico (del tolueno).

Problema 16.3 Explique las siguientes propiedades físicas de los ácidos carboxílicos: *a)* solamente los RCOOH con cinco C o menos son solubles en agua, pero muchos con seis C o más se disuelven en alcoholes. *b)* El ácido acético en estado de vapor tiene un peso molecular de 120 y no de 60. *c)* Los puntos de ebullición y de fusión de estos ácidos son más altos que los de los alcoholes correspondientes. ◀

a) El RCOOH se disuelve porque el H del COOH puede formar un enlace de H con el H_2O. La parte R es no polar e hidrofóbica; este efecto predomina a medida que el R es mayor (más de cinco C). Los alcoholes son menos polares que el agua y son menos antagónicos hacia los ácidos carboxílicos menos polares con un contenido más alto de C.

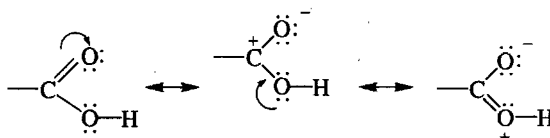
b) El CH_3COOH típicamente forma **puentes de H diméricos intermoleculares.**



c) Las fuerzas intermoleculares son mayores en los ácidos carboxílicos.

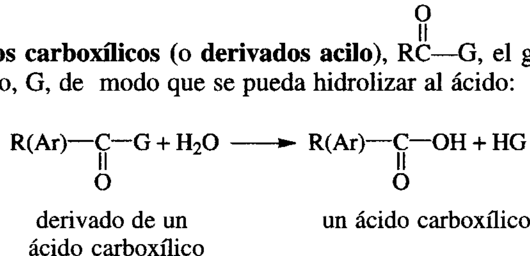
Problema 16.4 Escriba las estructuras de resonancia para el grupo COOH y muestre cómo estas y la hibridación de orbitales explican: *a*) la polaridad y los momentos dipolares (1.7–1.9 D) de los ácidos carboxílicos; *b*) su baja reactividad hacia las adiciones nucleofílicas, en comparación con los compuestos carbonilo. ◀

a) El C del COOH utiliza orbitales híbridos sp^2 para formar los tres enlaces σ coplanares. Un orbital atómico *p* del O del grupo OH, que acomoda un par de electrones, se superpone con el enlace π del doble enlace C═O. En este sistema π extendido, hay carga negativa en el O que está solo y una carga positiva en el otro O; la separación de la carga produce mayor polaridad y momentos dipolares más grandes.



b) La deficiencia electrónica del C del C═O, que se observa en los compuestos carbonilo, disminuye en gran medida en el C del —COOH debido al grupo OH adicional.

En los **derivados de los ácidos carboxílicos (o derivados acilo)**, RC(═O)—G, el grupo OH se reemplaza por otro grupo funcional electronegativo, G, de modo que se pueda hidrolizar al ácido:



Los derivados comunes se presentan en la tabla 16-1, con convenciones para la nomenclatura que implica cambios en el nombre del ácido carboxílico correspondiente; el grupo G se presenta en negrilla.

Problema 16.5 Dé el nombre de los siguientes derivados:

a) C_6H_5COCl *b)* $CH_3CH_2C(=O)OC(=O)CH_2CH_3$ *c)* $CH_3CH_2CH_2C(=O)—OCH_2CH_3$

d) $C_6H_5CH_2C(=O)NH_2$ *e)* $C_6H_5C(=O)—OC_6H_5$ *f)* (ciclohexil)—$C(=O)—NH_2$

g) $HC(=O)N(CH_3)_2$ *h)* $C_6H_5C(=O)OC(=O)CH_3$ ◀

a) Cloruro de benzoilo. *b*) Anhídrido propiónico (o propanoico). *c*) Butirato de etilo (o butanoato). *d*) Fenilacetamida. *e*) Benzoato de fenilo. *f*) Ciclohexanocarboxamida. *g*) N,N-dimetilformaamida. *h*) Anhídrido acéticobenzoico.

Tabla 16-1

Fórmula general	Tipo	Ejemplo	Nombre	Cambio
$R-\underset{\displaystyle O}{\overset{}{\underset{\Vert}{C}}}-Cl$*	Cloruro de ácido	$CH_3\underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}}-Cl$	Cloruro de acetilo o cloruro de etanoilo	**ácido ...ico** a **cloruro ...-ilo**
$R-\underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}}-OR'$	Éster	$CH_3\underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}}-OCH_2CH_3$	Acetato de etilo o etanoacetato de etilo	Se cita el grupo alquilo unido al O; después se cambia de **ácido ...-ico** a **-ato**
$R-\underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}}-O-\underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}}-R'$	Anhídrido de ácido	$CH_3\underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}}-O\underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}}CH_3$	Anhídrido acético	**ácido** a **anhídrido**
$R-\underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{\vert}{\ddot{N}}}-$	Amida	$CH_3\underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{\vert}{N}}-H$ $CH_3CH_2\underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}}NHCH_3$	Acetamida o etanamida N-metilpropanamida	**Ácido ...ico** u **-oico** a **-amida o ácido ... –carboxílico** a **carboxamida**
$R-\underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{\Vert}{\ddot{N}}}-\underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}}-R'$	Imida	$CH_3CO-NH-OCCH_2CH_3$	Acetilpropionil imida	**ácido ..ico** u ...**oico** a **-imida**
$RC\equiv N$†	Nitrilo	$CH_3C\equiv N$	Acetonitrilo o etanonitrilo	**ácido ico** u **oico** a **nitrilo** o se agrega **–nitrilo** al nombre del alcano

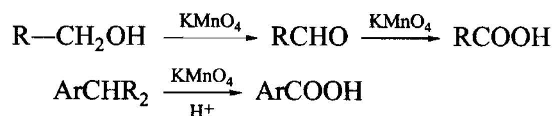
* Se conocen algunos bromuros de ácido.
† Aunque los nitrilos no tienen grupo acilo, se reúnen con los derivados de los ácidos porque se hidrolizan fácilmente a RCOOH.

Problema 16.6 Dé las fórmulas estructurales para los siguientes derivados ácidos: *a*) propionitrilo, *b*) 2-fluorobutanoato de isopropil, *c*) cloruro de 3-fenilhexanoilo, *d*) benzoato de 3-cloropropilo. ◀

a) $CH_3CH_2C\equiv N$ *b*) $CH_3CH_2CHFCOOCH(CH_3)_2$
c) $CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{C}}HCH_2COCl$ *d*) $C_6H_5COOCH_2CH_2CH_2Cl$

16.2 PREPARACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

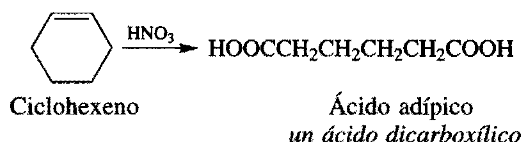
1. Oxidación de alcoholes primarios, aldehídos y arenos



$$R-CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4} RCHO \xrightarrow{KMnO_4} RCOOH$$

$$ArCHR_2 \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} ArCOOH$$

2. Clivaje oxidativo de alquenos y alquinos



Problema 16.7 Explique el hecho de que en el clivaje oxidativo todos los alquinos sustituidos dan ácidos carboxílicos, mientras que algunos alquenos dan cetonas. ◀

Imagine que el efecto neto de la oxidación es reemplazar cada enlace y el H en el C con múltiples enlaces, por un grupo OH. Los productos intermedios con varios OH sobre C son inestables y pierden H_2O, dejando el enlace como C═O.

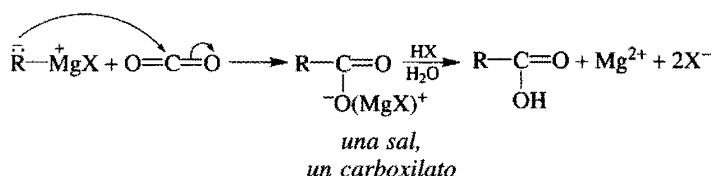


Por tanto,

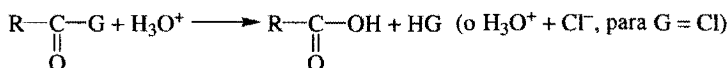


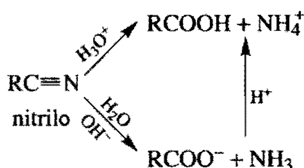
Los alquenos, con la unidad estructural $R_2C{=}C{-}$, darían $[R_2C(OH)_2] \xrightarrow{-H_2O} R_2C{=}O$. Los C con múltiples enlaces unidos solamente a los H formarían $[C(OH)_4]$, que pierde dos moléculas de H_2O para dar el CO_2.

3. Reactivo de Grignard y CO_2



4. Hidrólisis de derivados ácidos y nitrilos



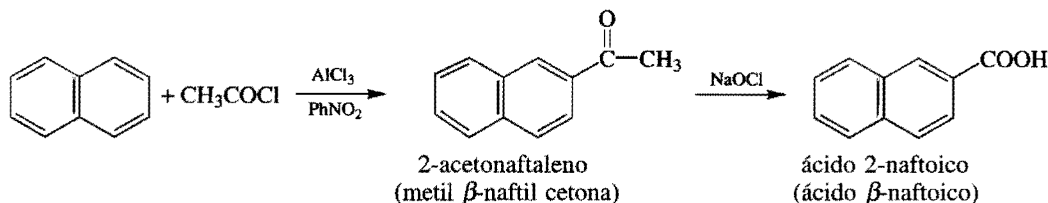


5. Reacción del haloformo de las metilcetonas

Aunque esta reacción se usa principalmente para deducción de estructuras, tiene aplicación sintética cuando las metilcetonas se preparan rápidamente y los halogenuros no.

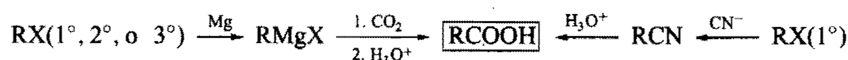
Problema 16.8 *a)* ¿Por qué el ácido 2-naftoico se obtiene de 2-cloronaftaleno? *b)* ¿Cómo se prepara el ácido L-naftoico en una reacción de haloformo? ◀

a) Como la mayor parte de las sustituciones electrofílicas del naftaleno, incluida la halogenación, se presenta en la posición 1-, el 2-cloronaftaleno no es un material inicial de rápido acceso. *b*) La acetilación con CH_3COCl en presencia del solvente, el nitrobenceno, se presenta en la posición 2-, que permite la siguiente síntesis:



Problema 16.9 Prepare los siguientes ácidos a partir de halogenuros de alquilo o dihalogenuros de alquilo con pocos C: *a*) $C_6H_5CH_2COOH$, *b*) $(CH_3)_3CCOOH$, *c*) $HOCH_2CH_2CH_2COOH$, *d*) $HOOCCH_2CH_2COOH$ (ácido succínico). ◀

Reemplace el COOH por X para encontrar el halogenuro de alquilo necesario. Los dos métodos para la reacción RX → RCOOH son:



$$RX(1°, 2°, \text{o } 3°) \xrightarrow{Mg} RMgX \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CO_2} \boxed{RCOOH} \xleftarrow{H_3O^+} RCN \xleftarrow{CN^-} RX(1°)$$

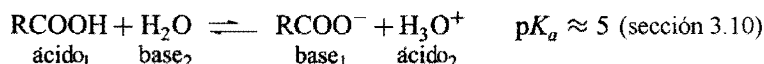
a) Cualquiera de los métodos se puede utilizar comenzando con $C_6H_5CH_2Br$ (un RX primario).
b) El CN^- *no se puede* utilizar con el $(CH_3)_3C$—Br terciario, porque se presentaría una reacción de eliminación y no de sustitución.
c) El $HOCH_2CH_2CH_2Br$ tiene un H (del enlace O—H) ácido; por esto no se puede utilizar la reacción de Grignard.
d) El $BrCH_2CH_2Br$ sufre deshalogenación con el Mg para formar un alqueno; por tanto, se utiliza el método nitrilo.



$$BrCH_2CH_2Br \xrightarrow{CN^-} N{\equiv}CCH_2CH_2C{\equiv}N \xrightarrow{H^+} \text{producto}$$

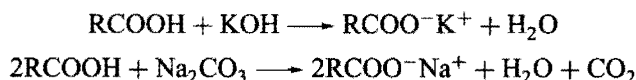
16.3 REACCIONES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

EL H *DEL GRUPO* COOH *ES ÁCIDO*



$$\underset{\text{ácido}_1}{RCOOH} + \underset{\text{base}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_1}{RCOO^-} + \underset{\text{ácido}_2}{H_3O^+} \qquad pK_a \approx 5 \text{ (sección 3.10)}$$

Con bases, el RCOOH forma **sales de carboxilato**; cuando el R es grande, estas sales se denominan **jabones**.

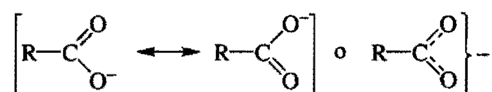


$$RCOOH + KOH \longrightarrow RCOO^-K^+ + H_2O$$
$$2RCOOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2RCOO^-Na^+ + H_2O + CO_2$$

Problema 16.10 Utilice el concepto de deslocalización de carga mediante el enlace π extendido (resonancia) para explicar por qué: *a*) El RCOOH ($pK_a \approx 5$) es más ácido que el ROH ($pK_a \approx 15$), y *b*) los ácidos peróxidos, con RC(=O)OOH, son mucho más débiles que el RCOOH. ◀



a) Usualmente, resulta mejor explicar la fuerza relativa de los ácidos en términos de la estabilidad relativa de sus bases conjugadas. La base más débil (más estable) tiene el ácido más fuerte. Como la densidad del electrón en $RCOO^-$ se reparte hacia ambos O.

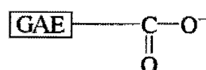


El $RCOO^-$ es más estable y más débil como base que el RO^-, cuya carga está localizada solamente en un O.

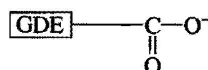
b) No hay manera de deslocalizar la carga negativa del anión, $RC(=O)OO^-$, al grupo C=O, como se puede hacer con $RC(=O)O^-$.

Problema 16.11 Utilice el efecto inductivo (sección 3.11) para explicar las siguientes diferencias de acidez: *a*) $ClCH_2COOH > CH_3COOH$, *b*) $FCH_2COOH > ClCH_2COOH$, *c*) $ClCH_2COOH > ClCH_2CH_2COOH$, *d*) $Me_3CCH_2COOH > Me_3SiCH_2COOH$, *e*) $Cl_2CHCOOH > ClH_2COOH$. ◀

La influencia del efecto inductivo en la acidez se entiende mejor en términos de la base conjugada, $RCOO^-$, y se puede resumir como sigue:



Los grupos que atraen electrones (GAE) estabilizan el $RCOO^-$ *y dan fuerza al ácido.*



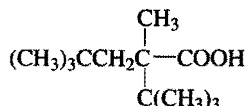
Los grupos que donan electrones (GDE) desestabilizan el $RCOO^-$ *y debilitan el ácido.*

a) Como todos los halógenos, el Cl es electronegativo, atrae electrones y fortalece el ácido.
b) Dado que el F es más electronegativo que el Cl, es mejor como GAE y como fortalecedor del ácido.
c) Los efectos inductivos disminuyen a medida que el número de C entre el Cl y el O se incrementa. El $ClCH_2COO^-$ es una base más débil que el $ClCH_2CH_2COO^-$ y, por ello, el $ClCH_2COOH$ es el ácido más fuerte.
d) El Si es electropositivo y es un GDE debilitante del ácido.
e) Dos Cl atraen más electrones que uno solo. El Cl_2CHCOO^- es la base más débil y el $Cl_2CHCOOH$ es el ácido más fuerte.

La resonancia y la inducción, que afectan al ΔH, se pueden usar con seguridad para explicar las diferencias en la acidez, solamente cuando los valores K_a son diferentes, por lo menos, en un factor de 10. Las diferencias más pequeñas se pueden explicar por solvatación, la cual afecta el ΔS.

Los sustituyentes ácidos que fortalecen el anillo también retardan la sustitución electrofílica y aumentan las sustituciones nucleofílica y aromática. Por el contrario, los grupos que debilitan el ácido aceleran la sustitución electrofílica y retardan las sustituciones nucleofílica y aromática.

Problema 16.12 Explique por qué los ácidos carboxílicos altamente ramificados como el

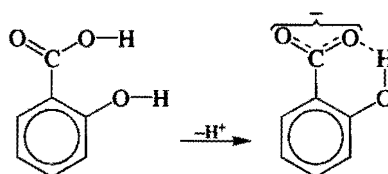


son menos ácidos que los ácidos que no tienen ramificaciones. ◀

El grupo $—CO_2^-$ del ácido con ramificaciones se protege de las moléculas del solvente, y no se puede estabilizar por solvatación con la misma efectividad que se puede lograr con el anión acetato.

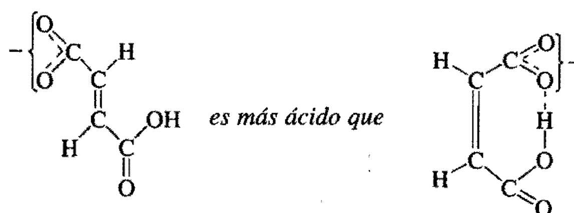
Problema 16.13 Aunque el ácido *p*-hidroxibenzoico es menos ácido que el benzoico, el ácido salicílico (*o*-hidroxibenzoico) ($K_a = 105 \times 10^{-5}$) es quince veces más ácido que el ácido benzoico. Explique esta condición. ◀

En parte, la mayor acidez se debe a la mayor efectividad del puente de H en la base conjugada, que disminuye la fuerza que tiene como base.



Problema 16.14 La K_2 para el ácido fumárico (ácido *trans*-butenodioico) es mayor que la del ácido maleico, el isómero *cis*. Explíquelo a partir del puente de H. ◀

Los ácidos dicarboxílicos tienen dos H ionizables. El interés se dirige al segundo paso de la ionización.



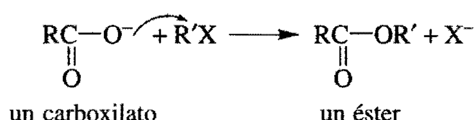
Monoanión fumarato (sin enlace de H) Monoanión maleato (con enlace de H)

Como el segundo H ionizable del maleato participa en el puente de H, se necesita más energía para remover este H debido a que se tiene que romper su enlace. Por consiguiente, el monoanión maleato es el ácido más débil.

En general, *el puente de H que incluye el H ácido tiene un efecto debilitante para el ácido; el puente de H en la base conjugada tiene un efecto de fortalecimiento del ácido.*

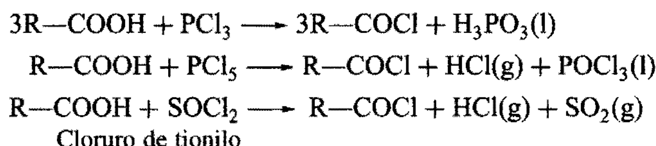
NUCLEOFILICIDAD DE LOS CARBOXILATOS

El $RCOO^-$ actúa como nucleófilo en las reacciones S_N2 con RX para dar ésteres.



FORMACIÓN DE DERIVADOS ÁCIDOS (OH ⟶ G)

1. Formación del cloruro de acilo (RCOCl), OH ⟶ Cl

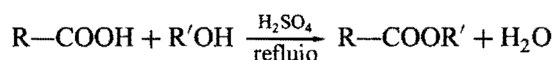


$$3R{-}COOH + PCl_3 \longrightarrow 3R{-}COCl + H_3PO_3(l)$$
$$R{-}COOH + PCl_5 \longrightarrow R{-}COCl + HCl(g) + POCl_3(l)$$
$$R{-}COOH + SOCl_2 \longrightarrow R{-}COCl + HCl(g) + SO_2(g)$$

Cloruro de tionilo

La reacción con el $SOCl_2$ resulta particularmente útil porque los dos productos gaseosos, el SO_2 y el HCl, se separan con rapidez del RCOCl.

2. Formación del éster (RCOOR′), OH ⟶ OR′

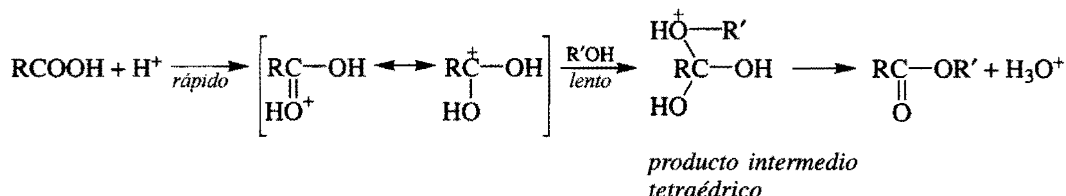


$$R{-}COOH + R'OH \xrightarrow[\text{reflujo}]{H_2SO_4} R{-}COOR' + H_2O$$

(En ácido diluido la reacción se invierte.)

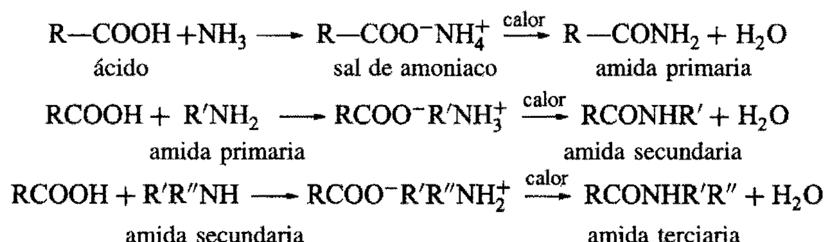
Problema 16.15 Dé el mecanismo para la esterificación catalizada con ácido del RCOOH con R′OH. ◀

En su forma típica, el O del doble enlace C=O se protona, lo cual incrementa la electrofilicidad del C del grupo C=O y se somete con más facilidad ante el ataque, en el paso lento, por parte del R′OH débilmente nucleofílico.



El producto intermedio tetraédrico sufre una secuencia de desprotonaciones y protonaciones rápidas, siendo el resultado final la pérdida del H^+ y de H_2O, y la formación del éster.

3. Formación de la amida ($RCONH_2$), OH ⟶ NH_2

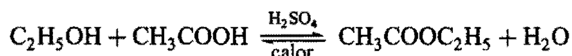


Problema 16.16 Utilice etanol para preparar $CH_3COOC_2H_5$, un solvente comercial importante. ◀

El $CH_3COOC_2H_5$, etil acetato, es el éster del CH_3CH_2OH y el CH_3COOH. El CH_3CH_2OH se oxida a CH_3COOH.

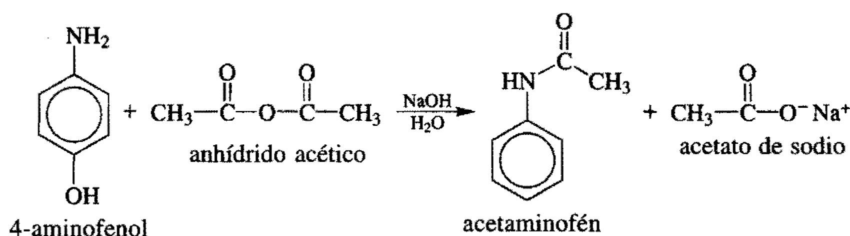


El etanol y el ácido acético se someten luego a reflujo en presencia de H_2SO_4 concentrado.



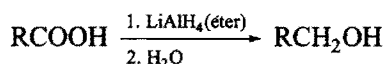
Con el benceno que se agrega y una traza de ácido, la reacción reversible tiende a ser completo mediante la destilación del H_2O como un azeótropo (problema 13.49).

Problema 16.17 El calmante del dolor, acetaminofén, se produce mediante la reacción del 4-aminofenol con el anhídrido acético. Establezca una síntesis del acetaminofén, a partir del 4-aminofenol, incluyendo cualquier reactivo orgánico que resulte necesario. ◀



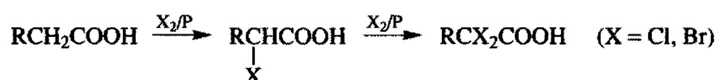
REDUCCIÓN DEL* C=O *DEL COOH (RCOOH ⟶ RCH_2OH)

Los ácidos se reducen mejor a alcoholes mediante el $LiAlH_4$.

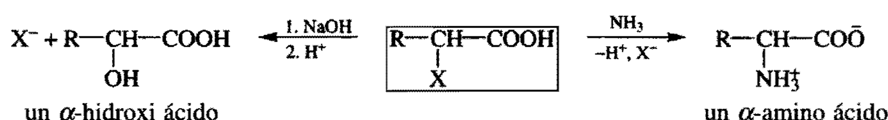


HALOGENACIÓN DE LOS* H *α. REACCIÓN DE HELL-VOLHARD-ZELINKSKY (HVZ)

El Cl o el Br reemplazan a uno o más H al tratar el ácido con Cl_2 o Br_2, utilizando el fósforo como catalizador.



Los ácidos α-halogenados reaccionan como halogenuros de alquilo activos y son materiales iniciales convenientes para preparar otros ácidos α-sustituidos mediante el desplazamiento nucleofílico del anión halogenuro.

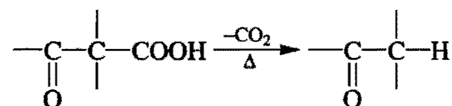


REACCIÓN DE* COOH. *DESCARBOXILACIÓN

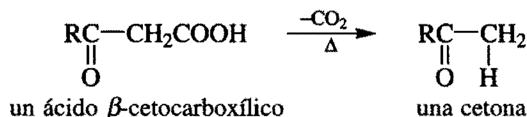
1. Ácidos arilcarboxílicos

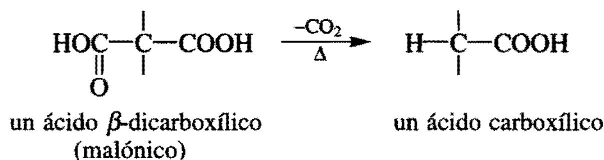


2. Ácidos β-ceto y ácidos β-dicarboxílicos

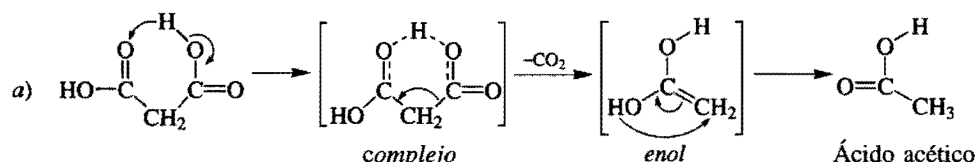


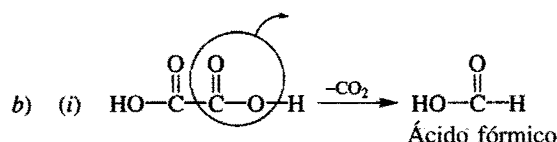
La descarboxilación procede rápidamente y produce buenos rendimientos cuando el C que es β para el grupo COOH es un doble enlace C=O.

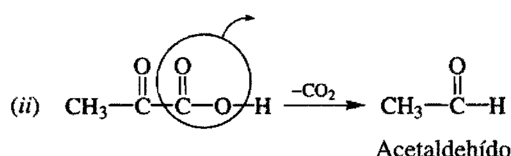




Problema 16.18 *a*) Sugiera un mecanismo para una descarboxilación rápida del ácido malónico, $HOOCCH_2COOH$, que proceda a través de un complejo intermedio con enlace H intramolecular y activado. *b*) Dé los productos de la descarboxilación del (i) ácido oxálico, HOOC—COOH, y (ii) ácido pirúvico, $CH_3COCOOH$. ◀

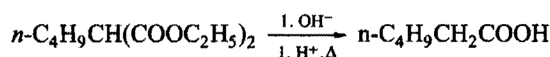






Problema 16.19 Prepare el cloruro de *n*-hexil a partir del éster *n*- butilmalónico. ◀

El éster *n*-butilmalónico se hidroliza con una base y se descarboxila a ácido hexanoico.



$$n\text{-}C_4H_9CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[1.\ H^+,\Delta]{1.\ OH^-} n\text{-}C_4H_9CH_2COOH$$

Este ácido y el cloruro de *n*-hexilo tienen el mismo número de C.



$$n\text{-}C_4H_9CH_2COOH \xrightarrow{LiAlH_4} n\text{-}C_5H_{11}CH_2OH \xrightarrow{SOCl_2} n\text{-}C_6H_{13}Cl$$

3. Conversión del RCOOH a RBr

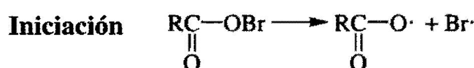
La **reacción de Hunsdiecker** trata las sales de carboxilato de un metal pesado (por ejemplo, Ag^+) con Br_2.



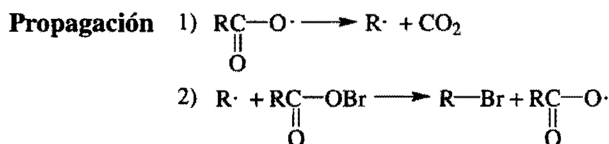
$$RCOO^-Ag^+ + Br_2 \longrightarrow RBr + CO_2 + AgBr$$

Problema 16.20 Sugiera un mecanismo típico de radical libre para la reacción de Hunsdiecker que requiera la formación inicial de un hipobromito de acilo, RC(=O)—OBr, a partir de la sal de Ag^+ y el Br_2. ◀

Iniciación



Propagación

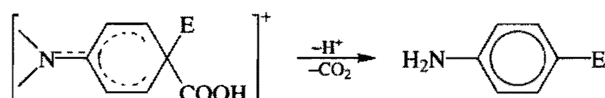


SUSTITUCIONES ELECTROFÍLICAS

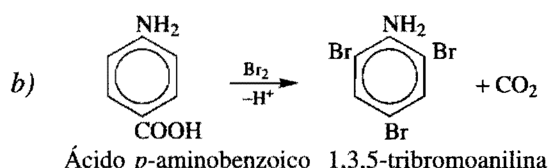
Durante la sustitución aromática con ArCOOH o ArCOG, el grupo que atrae electrones (el —COOH o el —COG) es orientador *meta* y desactivante.

Problema 16.21 a) Explique el hecho de que el ArCOOH, con un sustituyente fuertemente activante en dirección *orto* o *para* con relación al COOH, pierde CO_2 durante el intento de sustitución electrofílica. *b*) Escriba la ecuación para la reacción del ácido *p*-aminobenzoico y el Br_2. ◀

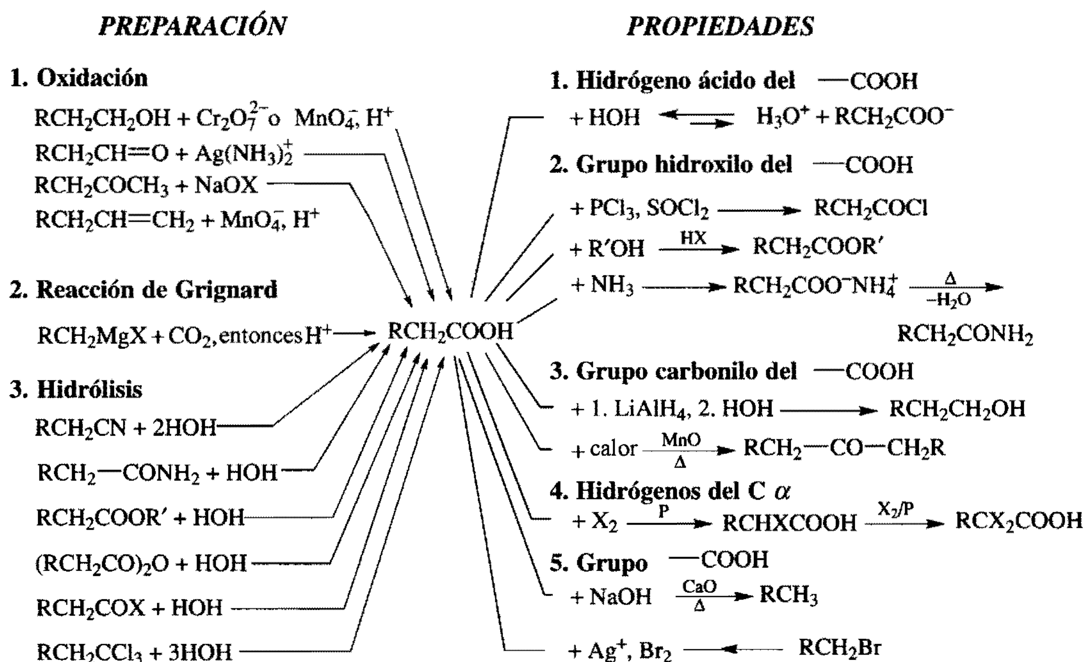
a) Cuando el electrófilo ataca el C del anillo enlazado al COOH, el ion fenonio intermedio pierde primero un H^+ del grupo COOH y después pierde el CO_2, que es un muy buen grupo saliente:



b)



16.4 RESUMEN DE LA QUÍMICA DEL ÁCIDO CARBOXÍLICO



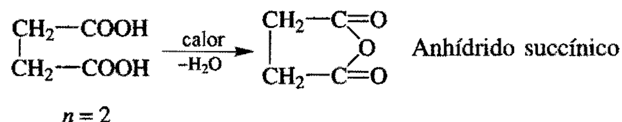
16.5 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS POLIFUNCIONALES

ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS, $HOOC(CH_2)_nCOOH$; *ANHÍDRIDOS CÍCLICOS*

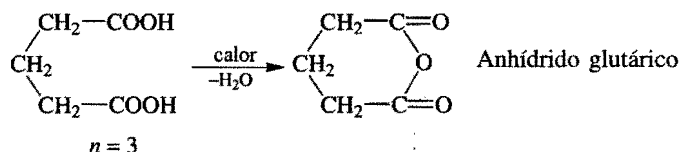
La química de los ácidos dicarboxílicos depende del valor de *n*. *Véase* el problema 16.18 sobre las descarboxilaciones del ácido oxálico ($n = 0$) y el ácido malónico ($n = 1$). Cuando $n = 2$ ó 3, el diácido forma anhídridos cíclicos por acción del calor. Cuando el *n* excede de 3, se forman anhídridos acídicos, con frecuencia polímeros.

Problema 16.22 Compare los productos que se forman al calentar los siguientes ácidos dicarboxílicos: *a*) ácido succínico, *b*) ácido glutárico (ácido 1,5-pentanodioico, *c*) $HOOC(CH_2)_nCOOH$ de cadena más larga. ◄

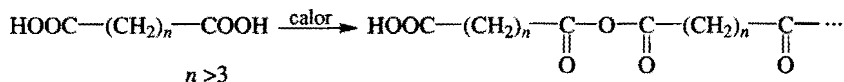
a) Deshidratación intramolecular y formación del anillo:



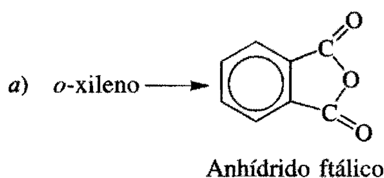
b) Deshidratación intramolecular y formación del anillo:



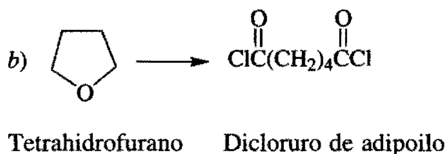
c) Los ácidos α, ω-dicarboxílicos de cadena más larga usualmente sufren de deshidratación *inter*molecular por acción del calor para formar los anhídridos poliméricos de cadena larga (*véase* la sección 16.8).



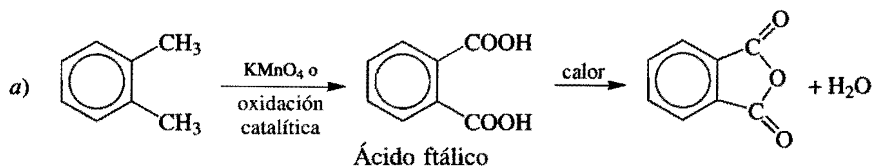
Problema 16.23 Muestre los pasos de las siguientes síntesis, utilizando cualquier reactivo inórganico que sea necesario:



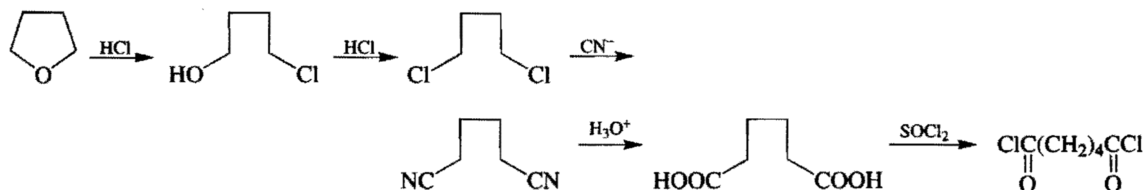
Anhídrido ftálico



Tetrahidrofurano Dicloruro de adipoilo ◄



b) La cadena aumenta de cuatro a seis C por la formación de un dinitrilo.

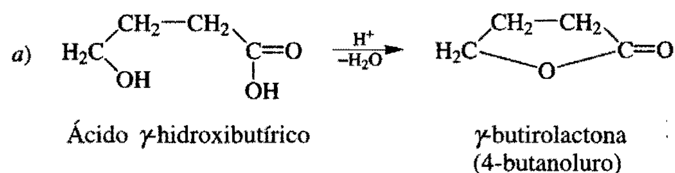


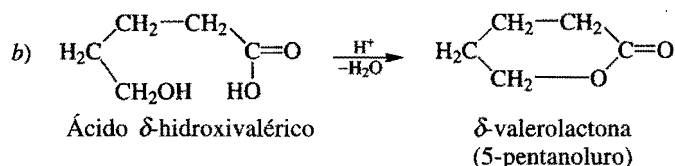
HIDROXIÁCIDOS; LACTONAS

Las reacciones de los ácidos hidroxicarboxílicos, $HO(CH_2)_nCOOH$, también dependen del valor de *n*. En soluciones ácidas, el ácido γ-hidroxicarboxílico ($n = 3$) y el ácido δ-hidroxicarboxílico ($n = 4$) forman ésteres cíclicos (**lactonas**) con anillos de cinco y de seis miembros, respectivamente.

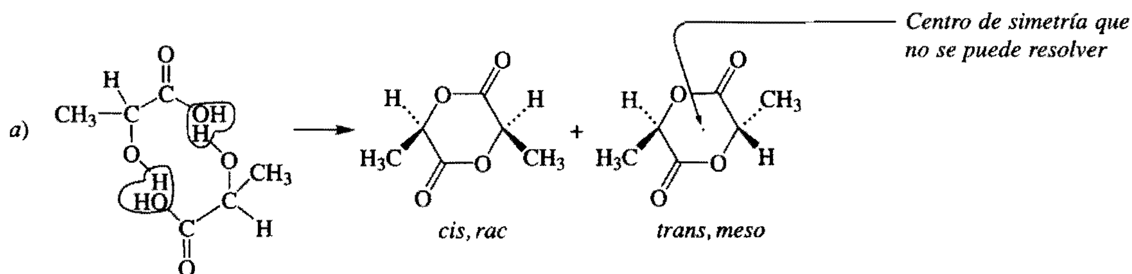
Problema 16.24 Escriba la estructura que se forma para la lactona por acción del calor en presencia de un ácido: *a*) ácido γ-hidroxibutírico y *b*) ácido δ-hidroxivalérico. ◄

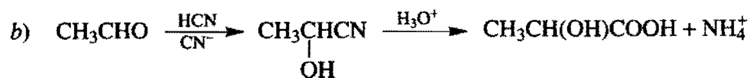
Como en cada compuesto se presentan un grupo OH y otro COOH, la deshidratación intramolecular da lactonas con anillos de cinco y seis miembros, respectivamente.





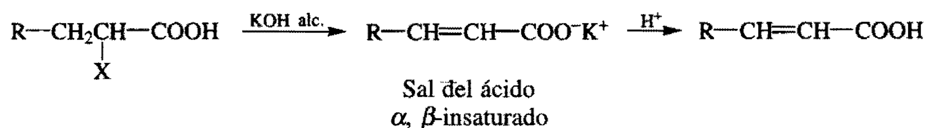
Problema 16.25 *a*) Cuando se calientan dos moles de un α-hidroxiácido ($n = 0$) se pierden dos moles de H_2O para dar un diéster cíclico (un lacturo). Dé las fórmulas estructurales para dos diastereómeros del ácido láctico, $CH_3CHOHCOOH$, y seleccione el diastereómero que no se pueda separar. *b*) Sintetice el ácido láctico a partir del CH_3CHO. ◄





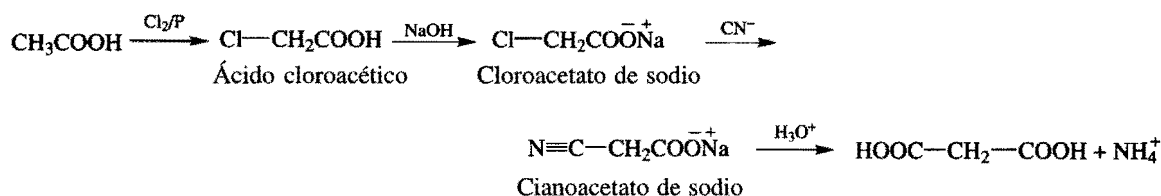
ÁCIDOS HALOCARBOXÍLICOS

Excepto el α-ácido, los haloácidos se comportan como hidroxiácidos. Al calentar un ácido α-halogenado con el KOH alcohólico se obtienen a los ácidos α, β-insaturados, si en la molécula existe un H β.



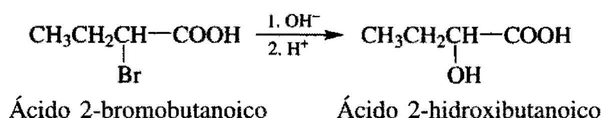
Problema 16.26 Prepare el ácido malónico (ácido propanodioico, HOOC—CH_2—COOH) a partir del CH_3COOH. ◀

El CH_3COOH se convierte primero a $ClCH_2COOH$. El ácido cambia a su sal para impedir la formación del HCN que es muy venenoso, cuando se reemplaza el Cl por el CN. El grupo C≡N se hidroliza luego cuidadosamente con ácido y no con una base, para evitar la descarboxilación.

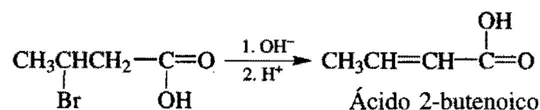


Problema 16.27 ¿Cuál es el producto que se obtiene cuando cada uno de los siguientes compuestos reacciona con una base acuosa (NaOH)? *a*) ácido 2-bromobutanoico, *b*) ácido 3-bromobutanoico, *c*) ácido 4-bromobutanoico, *d*) ácido 5-bromopentanoico. (En *a*) y en *b*) la sal que se forma inicialmente se acidifica.) ◀

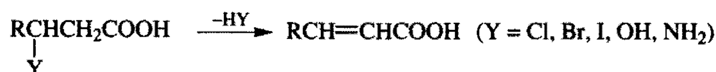
a) α-hidroxiácido por sustitución S_N2



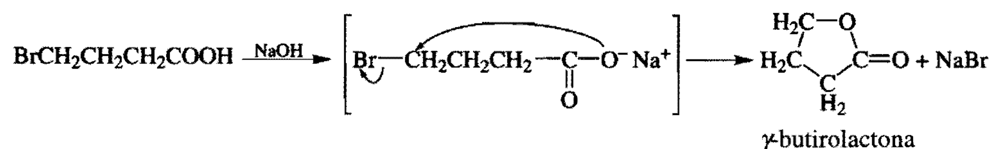
b) Deshidrohalogenación a un ácido α, β insaturado. La fuerza conductora para esta sencilla reacción es la formación de un sistema conjugado.



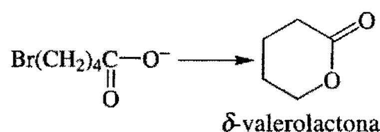
La eliminación es una reacción típica del ácido carboxílico β-sustituido.



c) Los γ-haloácidos sufren desplazamiento intramolecular tipo S_N2 del X^-, iniciado por un anión carboxilato nucleofílico para producir γ-lactonas.



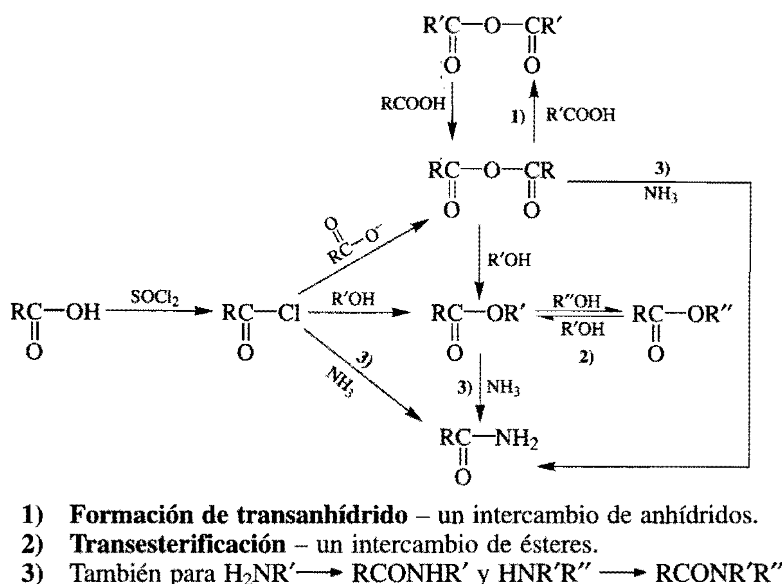
d) De manera similar a la parte *c*) para dar una δ-lactona.



Los desplazamientos nucleofílicos intramoleculares, como los de la formación de la lactona, tienen velocidades de reacción mayores que las reacciones S_N2 intermoleculares porque para estas últimas se requiere que dos especies colisionen. Del participante vecino se dice que brinda **ayuda anquimérica**.

16.6 TRANSACILACIÓN; INTERCONVERSIÓN DE DERIVADOS DE ÁCIDO

La **transacilación** es la transferencia del grupo acilo de un grupo G a otro, que resulta de la formación de diferentes derivados ácidos. La figura 16-1 resume las reacciones de transacilación. Observe que los derivados más reactivos se convierten en los menos reactivos. Debido a que el anhídrido acético reacciona con menos violencia, se usa en lugar del cloruro de acetilo, más reactivo, para obtener derivados del ácido acético. En ácido acuoso, las cuatro clases de derivados ácidos carboxílicos de la figura se hidrolizan a RCOOH; cuando se trata de bases, se hidrolizan a $RCOO^-$.

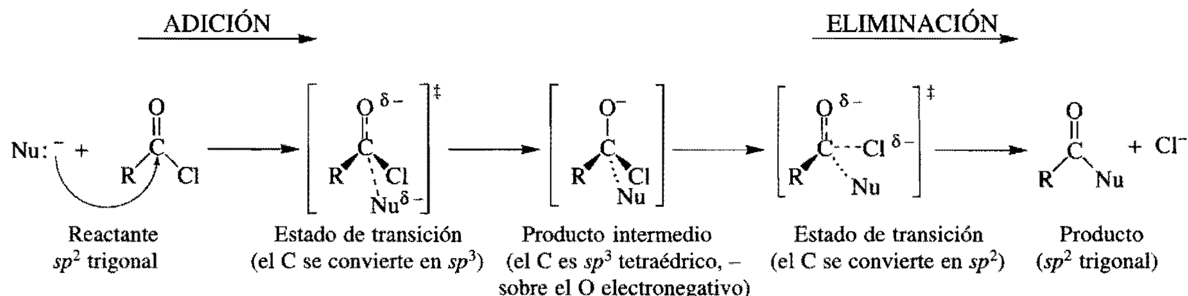


1) **Formación de transanhídrido** – un intercambio de anhídridos.
2) **Transesterificación** – un intercambio de ésteres.
3) También para $H_2NR' \longrightarrow RCONHR'$ y $HNR'R'' \longrightarrow RCONR'R''$

Fig. 16-1

Problema 16.28 *a*) Dé el mecanismo para la reacción del RCOCl con el Nu:⁻. *b*) Compare y explique la diferencia en la reactividad del RCl y el RCOCl con el Nu:⁻. *c*) ¿Cuál es la diferencia esencial entre el ataque nucleofílico sobre el doble enlace C=O de una cetona o un aldehído y el que se presenta en un derivado de ácido? ◀

a) Las sustituciones nucleofílicas del RCOG, como el RCOCl, se presentan en dos pasos. El primero (adición) se asemeja a la adición nucleofílica de las cetonas y los aldehídos (sección 15.4) y el segundo paso (eliminación) es la pérdida de G, en este caso Cl, como Cl^-.



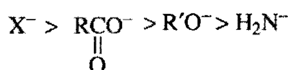
b) Los halogenuros de alquilo son mucho menos reactivos que los halogenuros de acilo en la sustitución nucleofílica, porque el ataque nucleofílico sobre el C tetraédrico del RX implica una estado de transición con deficiencias de agrupamiento. Además, un enlace σ se puede romper parcialmente para permitir el enlace del nucleófilo. El ataque nucleofílico sobre el doble enlace C=O del RCOCl implica un estado de transición relativamente sin impedimento, que conduce a un producto intermedio tetraédrico. La mayor parte de las transacilaciones proceden a través de este mecanismo, que es un ejemplo que recuerda las reacciones de adición-eliminación de la sustitución nucleofílica aromática (sección 11.3).

c) El paso de adición que conduce al producto intermedio tetraédrico es el mismo en todos los casos. Sin embargo, los productos intermedio de los compuestos carbonilo tendrían que eliminar un $R:^-$ (de una cetona) o un $H:^-$ (de un aldehído) para restaurar el C=O. Éstas son bases muy fuertes y no se eliminan. En cambio, el producto intermedio acepta un H^+ para dar el aducto. El producto intermedio del RCOG puede eliminar el $G:^-$ como el grupo saliente.

Problema 16.29 Explique la reactividad relativa del RCOG con los nucleófilos: RCOX > $(RCO_2)_2O$ > RCOOR′ > $RCONH_2$. ◀

Con frecuencia, este orden de reactividad se relaciona con el orden de "capacidad para salir" del G^-, que es inverso a su orden de basicidad; el Cl^- es el mejor grupo saliente y la base más débil.

orden decreciente de "capacidad para salir" ⟶



orden creciente de basicidad ⟶

Aunque con este concepto se obtiene la respuesta correcta, pasa por alto una característica importante del mecanismo: el paso de eliminación del G^- no puede influir en la velocidad de la reacción debido a que es más rápido que el paso de adición. El primer paso, la adición nucleofílica lenta, determina la velocidad de reacción y aquí la estabilización de la resonancia del grupo —C(=O)—G es importante:





Cuanto mayor es el grado de estabilización de la resonancia, tanto menos reactivo es RCOG. Por consiguiente, el NH_2 tiene el grado más alto y el $RCONH_2$ es el menos reactivo, mientras que X tiene el grado más bajo y el RCOX es el más reactivo. De ese modo, sucede que el orden de estabilización de la resonancia se correlaciona directamente con el orden de basicidad; por ejemplo, el —N̈: de la amida es el mejor estabilizador de la resonancia y el —N:⁻ es la base más fuerte. Esta relación permite usar las basicidades relativas de los grupos salientes para dar respuestas correctas, a pesar de que las razones sean erradas.

Problema 16.30 Ponga las **azidas de acilo,** R—C(=O)—N_3, en el orden de reactividad, si para el ácido hidrazoico, HN_3, $K_a = 2.6 \times 10^{-5}$. Recuerde que para el CH_3COOH, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$. ◀

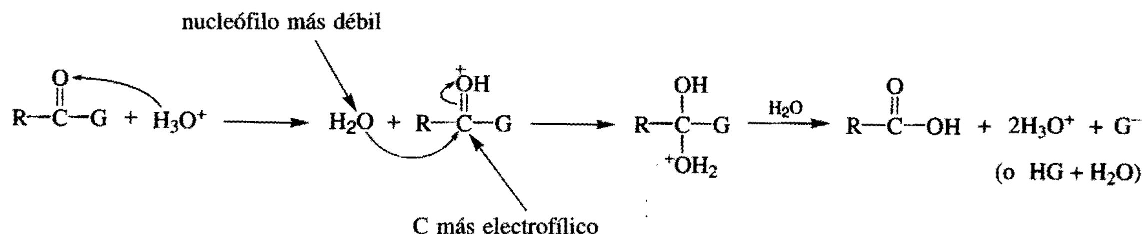
Como el HN_3 sólo es ligeramente más ácido que el CH_3COOH, el N_3^- es ligeramente menos básico y en la misma proporción un mejor grupo saliente que el CH_3COO^-. El $RCON_3$ es menos reactivo que el RCOCl pero un poco más reactivo que el anhídrido R—C(=O)—O—C(=O)—R.

Problema 16.31 Utilice el principio de Hammond (problema 11.8) para explicar por qué bases fuertes como el OR^- (de los ésteres) y el NH_2^- (de las amidas) pueden ser grupos salientes en las transacilaciones nucleofílicas. ◀

El paso de eliminación para romper el enlace C—G es exotérmico debido a que restablece el enlace C═O con resonancia estabilizada. Su estado de transición se asemeja al reactante, en este caso el producto intermedio. En consecuencia, existe poca ruptura del enlace C—G en el estado de transición del paso de eliminación y la basicidad del grupo saliente, G^-, tiene poca o ninguna influencia.

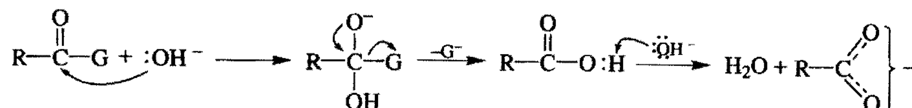
Problema 16.32 Indique un mecanismo para la hidrólisis de derivados ácidos con a) H_3O^+, *b*) NaOH. ◀

a) La protonación del O carbonilo hace al C más electrofílico y, por consiguiente, más reactivo hacia el H_2O débilmente nucleofílico.



[Si el G^- es básico, por ejemplo, OR^-, se obtiene HG(HOR).]

b) El OH^- fuertemente básico ataca con rapidez al C carbonilo. A diferencia de la hidrólisis ácida, esta reacción es irreversible, porque el OH^- remueve el H^+ del —COOH para formar el $RCOO^-$ que se estabiliza por resonancia.



Problema 16.33 ¿Es posible realizar con facilidad cada una de las siguientes reacciones? Explique su respuesta.

a) $CH_3COCl + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + HCl$
b) $CH_3COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + H_2O$
c) $(CH_3CO)_2O + NaOH \longrightarrow CH_3COOH + CH_3COO^-Na^+$
d) $CH_3COBr + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + HBr$
e) $CH_3CONH_2 + NaOH \longrightarrow CH_3COO^-Na^+ + NH_3$
f) $CH_3COOCH_3 + Br^- \longrightarrow CH_3COBr + {}^-OCH_3$ ◀

La sustitución nucleofílica de los compuestos acilo tiene lugar con rapidez si el grupo entrante (Nu:$^-$ o Nu:) es una base más fuerte que el grupo saliente (G:$^-$), o si el producto final es un $RCOO^-$ estabilizado por resonancia. *a*) Sí. El H_2O es una base más fuerte que el Cl^- y reacciona vigorosamente. *b*) No. El NH_3 reacciona con el RCOOH para formar el $RCOO^-NH_4^+$, que *no reacciona más.* Las amidas se preparan a partir del RCOOH calentando vigorosamente el $RCOO^-NH_4^+$, anhidro, porque la reacción es ayudada por la catálisis ácida con NH_4^+. *c*) Sí. El grupo saliente $RCOO^-$ es más débil como base que el OH^-. *d*) Sí. El Br^- es mucho más débil como base que el C_2H_5OH. *e*) Sí. Aunque el NH_2^- es una base más fuerte que el OH^-, en la solución básica se forma el $RCOO^-$ estabilizado por resonancia y esto lleva la reacción a su culminación. *f*) No. El Br^- es una base más débil que el OCH_3^-.

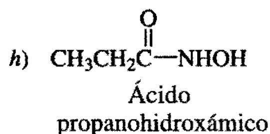
16.7 MÁS QUÍMICA DE LOS DERIVADOS ÁCIDOS

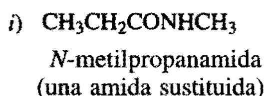
CLORUROS DE ACILO (*véase* la sección 16.3 para la preparación del RCOCl)

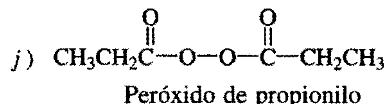
El uso de los cloruros de acilo en las acilaciones de Friedel-Craft de los anillos de benceno, al igual que las reacciones con organometálicos y reducciones a aldehídos, se ha estudiado en la sección 15.2.

Problema 16.34 Dé la estructura y el nombre del producto principal que se forma cuando el cloruro de propionilo reacciona con *a)* H_2O, *b)* C_2H_5OH, *c)* NH_3, *d)* $C_6H_6(AlCl_3)$, *e)* $(n\text{-}C_3H_7)_2CuLi$, *f)* NaOH en solución acuosa, *g)* $LiAl(O\text{-}t\text{-}C_4H_9)_3$, *h)* H_2NOH, *i)* CH_3NH_2, *j)* Na_2O_2 (peróxido de sodio). ◄

a) CH_3CH_2COOH, ácido propiónico; *b)* $CH_3CH_2COOC_2H_5$, propionato de etilo; *c)* $CH_3CH_2CONH_2$, propanamida; *d)* $C_6H_5COCH_2CH_3$, propiofenona o etilfenil cetona; *e)* $CH_3CH_2COC_3H_7$, 3-hexanona; *f)* $CH_3CH_2COO^-Na^+$, propionato de sodio; *g)* CH_3CH_2CHO, propanal;

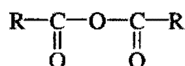
h) 

i) 

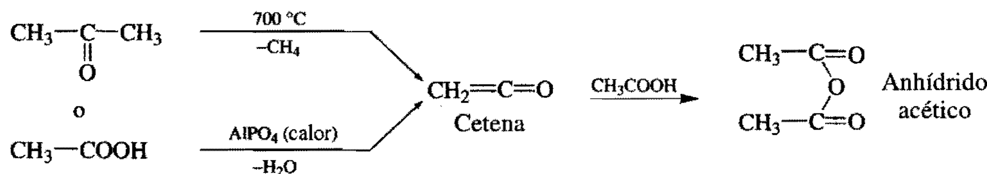
j) 

ANHÍDRIDOS ÁCIDOS

Todos los ácidos carboxílicos tienen anhídridos,



pero el que se utiliza con más frecuencia es el anhídrido acético, que se prepara como sigue:



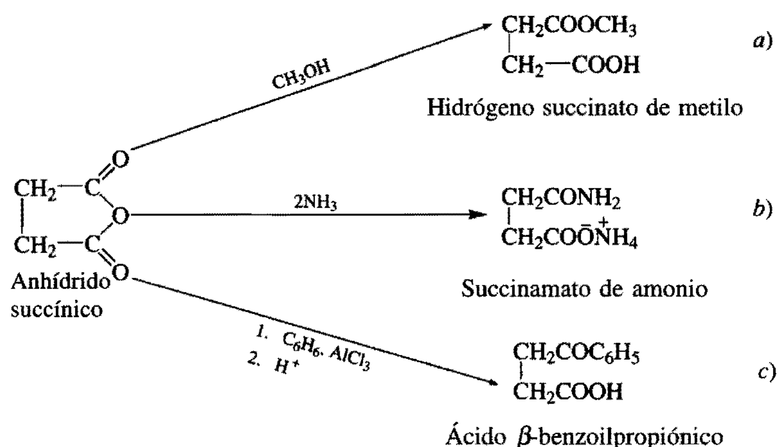
Al calentar los ácidos dicarboxílicos, el $HOOC(CH_2)_nCOOH$ (n = 2 ó 3), forma anhídridos cíclicos mediante deshidratación intramolecular [problema 16.22 *a*), *b*)]. Los anhídridos se asemejan a los halogenuros ácidos en sus reacciones. Debido a que el anhídrido acético reacciona con menos violencia, con frecuencia se utiliza en lugar del cloruro de acetilo. Los anhídridos ácidos también se pueden usar para acilar anillos aromáticos en sustituciones electrofílicas.

Problema 16.35 Dé los productos que se forman cuando el anhídrido acético reacciona con *a)* H_2O, *b)* NH_3, *c)* C_2H_5OH, *d)* C_6H_6 con $AlCl_3$. ◄

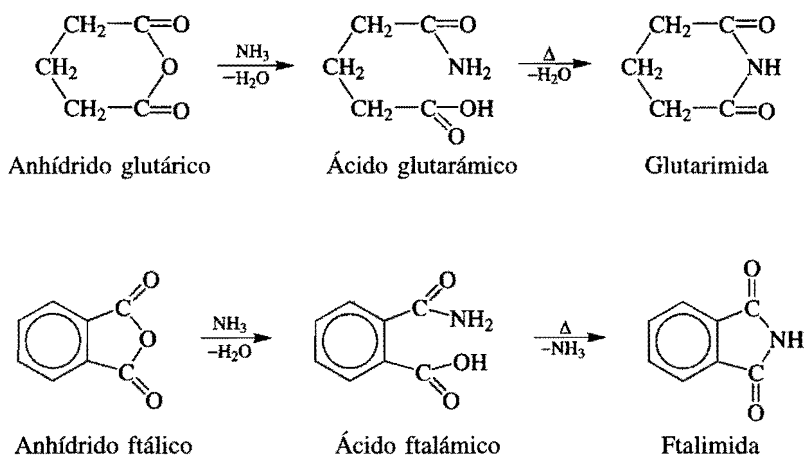
a) $2CH_3COOH$, *b)* $CH_3CONH_2 + CH_3CO_2^- NH_4^+$ *c)* $CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH$. Esta es una buena manera de formar acetatos. *d)* $C_6H_5COCH_3$, acetilación de Friedel-Crafts.

Problema 16.36 Dé la fórmula estructural y el nombre para el producto formado cuando una mol de anhídrido succínico, el anhídrido cíclico del ácido succínico (problema 16.22), reacciona con *a)* una mol de CH_3OH; *b)* dos moles de NH_3 y *c)* una mol de C_6H_6 con $AlCl_3$. ◄

Se forman productos en los cuales la mitad del anhídrido forma el derivado apropiado y la otra mitad se convierte en COOH.



Las monoamidas de los ácidos dicarboxílicos, $HOOC(CH_2)_nCONH_2$ (n = 2 ó 3), forman imidas cíclicas por acción del calor.



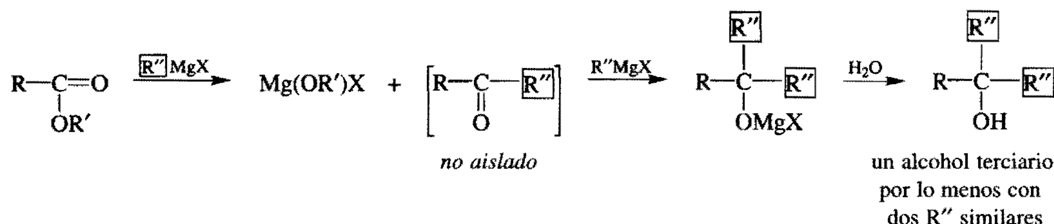
ÉSTERES

El mecanismo para la esterificación que se presentó en el problema 16.16 es reversible, de modo que esta reversión es el mecanismo para la hidrólisis de ésteres catalizada con ácidos. Como ejemplo del principio de reversibilidad microscópica, los mecanismos de avance y retroceso proceden a través de los mismos productos intermedios y estados de transición.

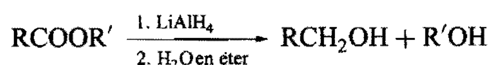


Para el rol de impedimento estérico, *véase* el problema 16.37.

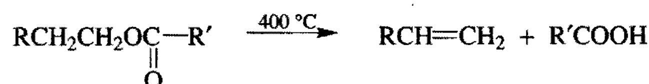
Los ésteres reaccionan con el reactivo de Grignard:



La reducción de ésteres da alcoholes:



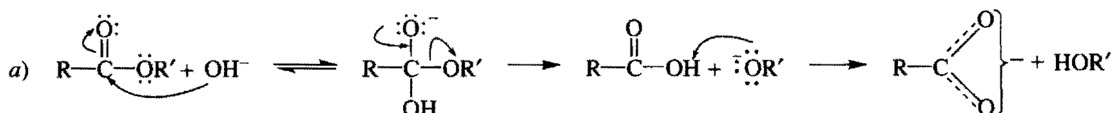
En la reacción de pirólisis, los ésteres dan alquenos:



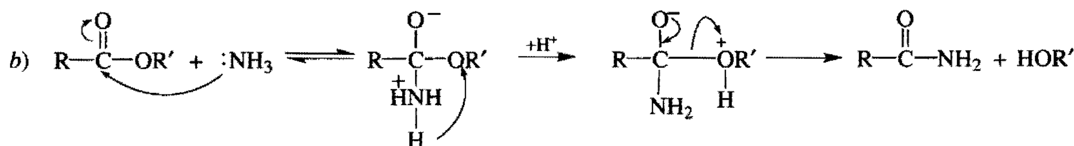
Problema 16.37 Utilice el mecanismo de esterificación para explicar las velocidades más bajas de la esterificación y la hidrólisis de los ésteres cuando el alcohol, el ácido o ambos tienen grupos sustituyentes con ramificaciones. ◀

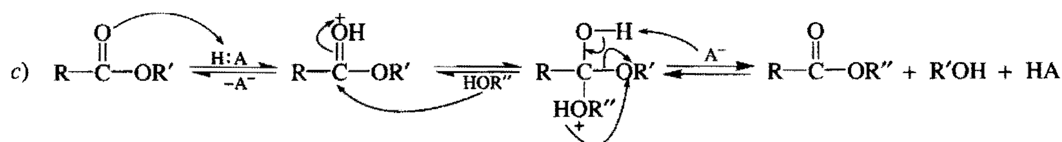
El C carbonilo del RCOOH y el RCOOR′ es trigonal con hibridación sp^2, pero el del producto intermedio es tetraédrico con hibridación sp^3. Si el R′ del R′OH o el R del RCOOH tienen demasiadas ramificaciones, la formación del estado de transición inevitablemente agrupado tiene que ocurrir con mayor dificultad y con más lentitud.

Problema 16.38 Escriba mecanismos para las reacciones de RCOOR′ con *a*) OH^- en solución acuosa para formar $RCOO^-$ y R′OH (**saponificación**), *b*) NH_3 para formar $RCONH_2$, *c*) R″OH en ácido, HA, para formar un nuevo éster, RCOOR″ (transesterificación; sección 16.6). ◀



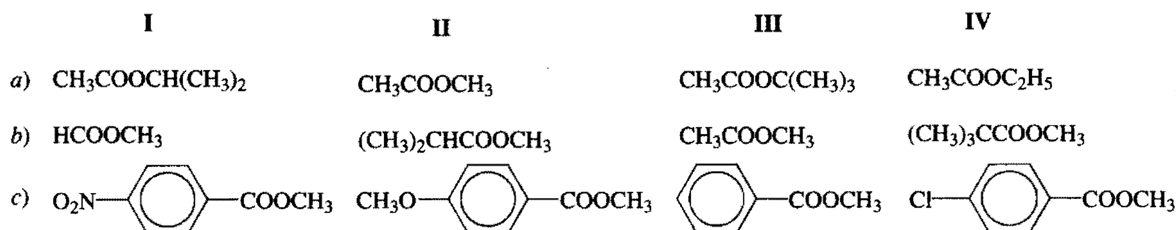
El último paso es irreversible y dirige la reacción hasta su culminación





Para dirigir la reacción hasta su culminación, se utiliza R″OH en exceso, y cuando el R′OH tiene un punto de ebullición más bajo que el R″OH, se retira mediante destilación.

Problema 16.39 Asigne los números desde 1 para el MENOR hasta 4 para el MAYOR para mostrar la velocidad relativa de la hidrólisis alcalina de los compuestos I hasta IV y señale los factores que determinan la velocidad.



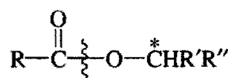
Véase la tabla 16-2. ◀

Tabla 16-2

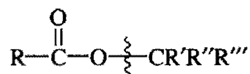
	Intervalos				
	I	II	III	IV	Factores que determinan la velocidad
a)	2	4	1	3	Efectos estéricos (ramificaciones en la parte del alcohol)
b)	4	2	3	1	Factor estérico (ramificaciones en la parte del ácido)
c)	4	1	2	3	Los grupos que atraen electrones se dispersan, desarrollando una carga negativa en el estado de transición y aumentando la reactividad

Problema 16.40 La hidrólisis catalizada en medio ácido con $H_2{}^{18}O$ de un éster de un alcohol terciario ópticamente activo, RCOOC*R′R″R‴, produce el alcohol parcialmente racémico que contiene ^{18}O, el $R'R''R'''C^{18}OH$. Hidrólisis similares de ésteres de alcoholes quirales secundarios, RCOOC*HR′R″, no producen ningún cambio en la actividad óptica del alcohol, y el ^{18}O se encuentra en el $RC^{18}O_2H$. Explique estas observaciones. ◀

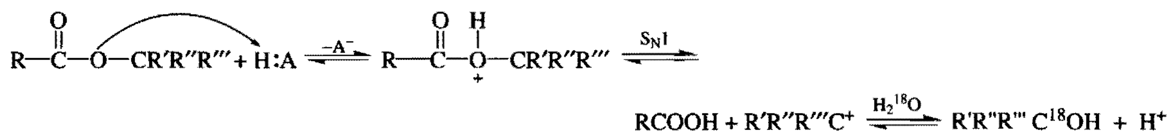
La hidrólisis de ésteres de la mayoría de alcoholes secundarios y primarios ocurre por el clivaje del enlace O—acilo,



Como no se rompe ningún enlace con C*, no se presenta racemización. Sin embargo, con alcoholes terciarios, hay un clivaje S_N1 en el enlace O—alquilo,



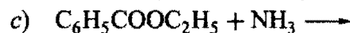
que produce RCOOH y un carbocatión terciario, $^+CR'R''R'''$, que reacciona con el solvente ($H_2{}^{18}O$) para formar el $R'R''R'''C^{18}OH$. Este alcohol se racemiza parcialmente debido a que el $^+CR'R''R'''$ es parcialmente racemizado.



Problema 16.41 Escriba las estructuras de los productos orgánicos para las siguientes reacciones:

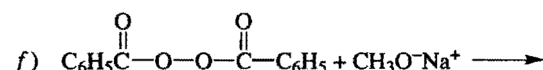

a) (R) – $CH_3COOCH(CH_3)CH_2CH_3 + H_2O \xrightarrow{NaOH}$


b) (R) – $CH_3COOCH(CH_3)CH_2CH_3 + H_3O^+ \longrightarrow$


c) $C_6H_5COOC_2H_5 + NH_3 \longrightarrow$


d) $C_6H_5COOC_2H_5 + n\text{-}C_4H_9OH \xrightarrow{H^+}$


e) $C_6H_5COOC_2H_5 + LiAlH_4 \longrightarrow$


f) $C_6H_5C(=O){-}O{-}O{-}C(=O){-}C_6H_5 + CH_3O^-Na^+ \longrightarrow$ ◄

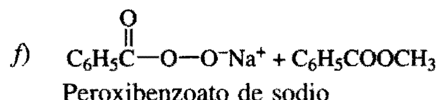
a) $CH_3COO^-Na^+$ + (R)-$HOCH(CH_3)CH_2CH_3$. El alcohol es secundario; se encuentra el clivaje del enlace O—acilo y no hay ningún cambio en la configuración del alcohol. El $RCOO^-\ Na^+$ se forma en solución básica.

b) CH_3COOH + (R)-$HOCH(CH_3)CH_2CH_3$. De nuevo se presenta clivaje en el enlace O—acilo.

c) $C_6H_5CONH_2 + C_2H_5OH$.

d) $C_6H_5COO\text{-}n\text{-}C_4H_9 + C_2H_5OH$. Transesterificación catalizada con ácido.

e) $C_6H_5CH_2OH + C_2H_5OH$.

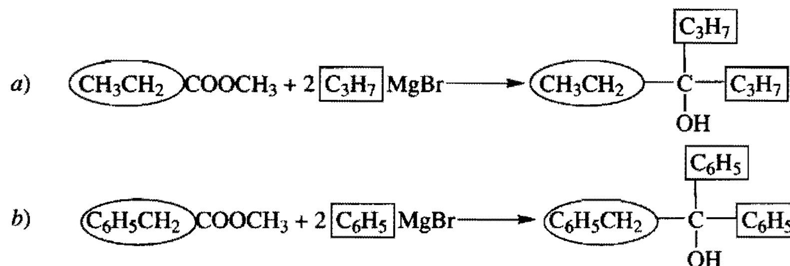

f) $C_6H_5C(=O){-}O{-}O^-Na^+ + C_6H_5COOCH_3$

Peroxibenzoato de sodio

Problema 16.42 Suministre una fórmula estructural para el alcohol formado a partir de

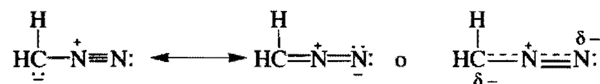

a) $CH_3CH_2COOCH_3 + 2C_3H_7MgBr$, *b*) $C_6H_5CH_2COOCH_3 + 2C_6H_5MgBr$ ◄

Del reactivo de Grignard proceden dos grupos R o Ar enlazados al C carbinol, mientras que el C carbonilo se convierte en el C carbinol.

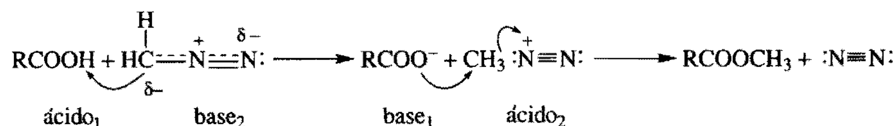


Problema 16.43 Los ésteres de metilo se pueden preparar en pequeña escala a partir del RCOOH y del CH_2N_2. Sugiera un mecanismo que involucre el desplazamiento S_N2 del N_2. ◄

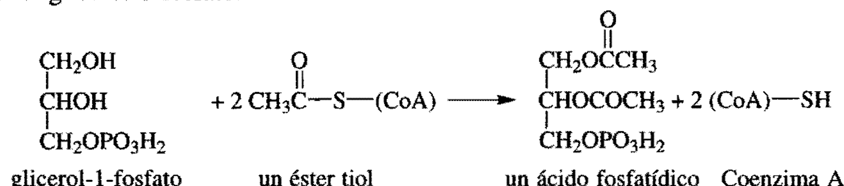
El diazometano es un híbrido de resonancia,



y se tiene



Problema 16.44 En células vivas, los alcoholes se convierten a ésteres de acetato (acetilados) por el éster tiol CH_3COS—(CoA), coenzima A del acetilo. La forma CoA es una abreviatura de una parte muy compleja. Ilustre esta reacción con el glicerol-1-fosfato. ◀

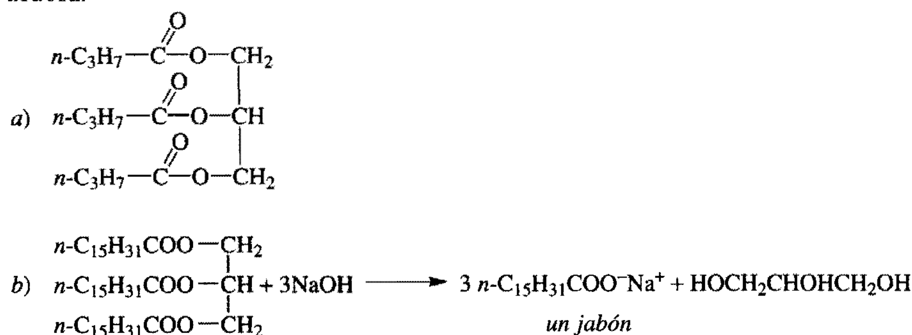


La reactividad de los ésteres tiol, RC(=O)—SR′, se encuentra entre la de los anhídridos y los ésteres.

GRASAS Y ACEITES

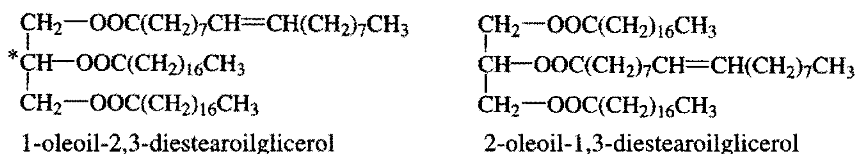
Las grasas y los aceites son mezclas de ésteres de glicerol, $HOCH_2CHOHCH_2OH$, con grupos acilo a partir de ácidos carboxílicos, usualmente con cadenas de carbonos largas. Estos **triacilgliceroles** —también llamados **triglicéridos**—, son tipos de **lípidos**, porque son de ocurrencia natural y son solubles únicamente en solventes no polares. Los grupos acilo pueden ser idénticos o pueden ser diferentes. Las grasas son ésteres *sólidos* de ácidos carboxílicos *saturados;* los aceites, excepto el de palma y el de coco, son ésteres de ácidos *insaturados* con enlaces C═C en posición *cis* que impiden el empaquetamiento sólido de las moléculas.

Problema 16.45 *a*) Escriba una fórmula para una grasa (encontrada en la mantequilla) del ácido butanoico. *b*) La hidrólisis alcalina de la grasa de un ácido con un peso molecular alto da una sal de carboxilato (**un jabón**). Escriba la ecuación para las reacciones de la grasa del ácido palmítico, n-$C_{15}H_{31}COOH$, con NaOH en solución acuosa. ◀



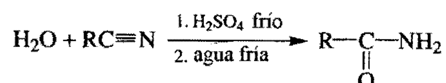
Problema 16.46 Dos triglicéridos isoméricos se hidrolizan a una mol de $C_{17}H_{33}COOH$ (A) y dos moles de $C_{17}H_{35}COOH$ (B). La reducción de B produce alcohol *n*-estearílico, $CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$. El compuesto A agrega una mol de H_2 para dar B y se rompe con O_3 para dar el nonanal, $CH_3(CH_2)_7CH{=}O$ y el ácido 9-oxononoico, $O{=}CH(CH_2)_7COOH$. ¿Cuáles son las estructuras de los glicéridos isoméricos? ◀

El compuesto B, que se reduce a alcohol estearílico, es el ácido esteárico, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$. El compuesto A es un ácido insaturado de cadena lineal abierta con un doble enlace, y los productos de su clivaje sugieren que el doble enlace está en el C^9, convirtiéndolo en ácido oleico, $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$. Con una mol de oleico y dos moles de ácido esteárico hay dos posibles estructuras:

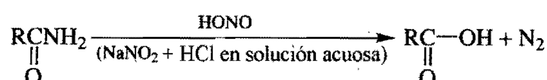


AMIDAS

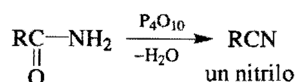
Además de las reacciones de transacilación y el calentamiento de los carboxilatos de amoniaco (sección 16.3), las amidas no sustituidas se pueden preparar mediante la hidrólisis parcial y cuidadosa de los nitrilos:



Las amidas se hidrolizan lentamente bajo condiciones ácidas o básicas. Los mecanismos son los que se presentan en el problema 16.32. Las amidas no sustituidas se convierten a RCOOH con HNO_2.



y se deshidratan a RCN con P_4O_{10},



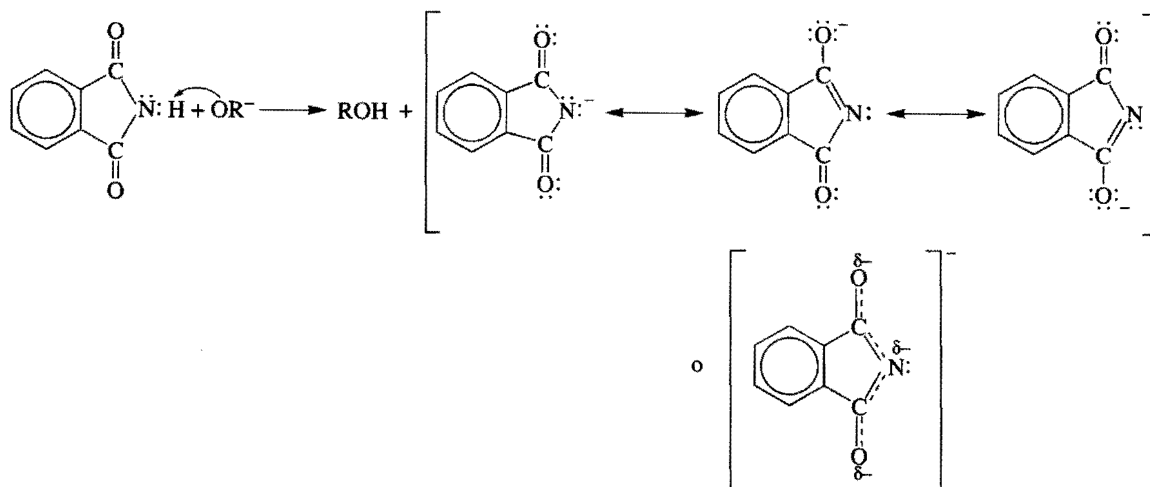
En la degradación de Hoffmann, el $RCONH_2$ pasa a RNH_2 (sección 18.2)



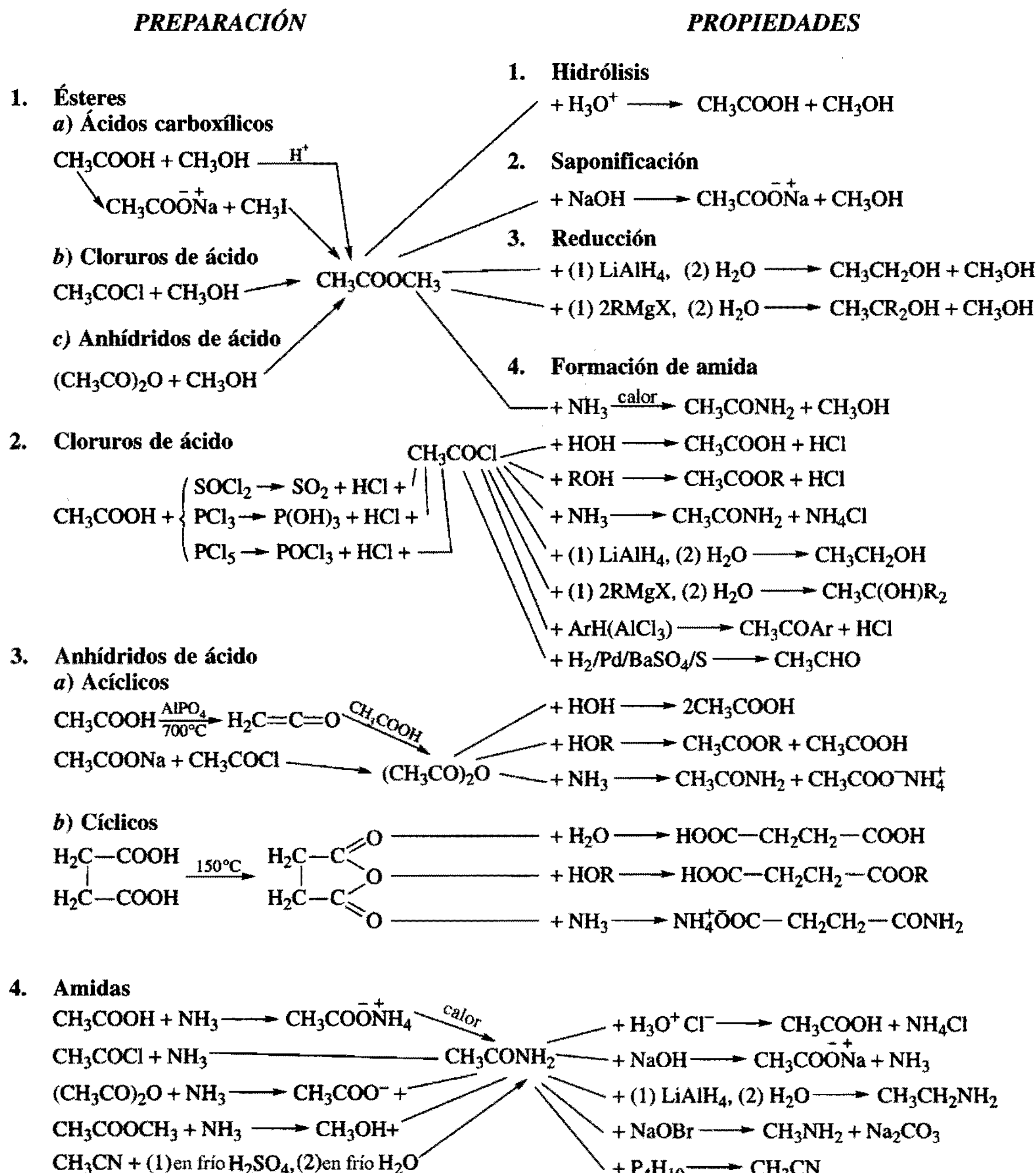
$$RCONH_2 + Br_2 + 4KOH \longrightarrow RNH_2 + K_2CO_3 + 2KBr + 2H_2O$$

Problema 16.47 Utilice los conceptos de deslocalización de carga y de resonancia para explicar la acidez de las imidas (las imidas se disuelven en NaOH). ◀

El H en el N de las imidas es ácido porque la carga negativa sobre N de la base conjugada se deslocaliza a cada O de los dos grupos C=O, estabilizando de ese modo el anión.



16.8 RESUMEN DE LA QUÍMICA DE LOS DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS



16.9 DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE ÁCIDOS Y DERIVADOS

EQUIVALENTE DE NEUTRALIZACIÓN (EN)

Los ácidos carboxílicos se disuelven en Na_2CO_3, de modo que evolucionan a CO_2. El **equivalente de neutralización** o **peso equivalente** de un ácido carboxílico se determina por titulación con una base estándar; es el número de gramos de ácido neutralizados por un equivalente de base. Si se necesitan 40.00mL de una base 0.100N para neutralizar 0.500 g de un ácido desconocido, el número de equivalentes de la base es

$$\frac{40.00 \text{ mL}}{1000 \text{ mL/L}} \times 0.100 \frac{\text{eq}}{\text{L}} = 0.00400 \text{ eq}$$

El equivalente de neutralización se encuentra al dividir el peso del ácido por el número de equivalentes de la base, es decir,

$$\frac{0.500 \text{ g}}{0.00400 \text{ eq}} = 125 \text{ g/eq}$$

Problema 16.48 Un ácido carboxílico tiene un peso molecular = 118, y 169.6 mL de KOH 1.000 N neutralizan 10.0 g del ácido. Cuando se calienta, una mol de este ácido pierde una mol de H_2O sin perder CO_2. ¿Cuál es el ácido? ◀

El volumen de la base (0.1696 L) multiplicado por la normalidad de la base (1.000 eq/L) da 0.1696 como el número de equivalentes del ácido titulado. Como el peso del ácido es 10.0 g, un equivalente de ácido pesa

$$\frac{10.0 \text{ g}}{0.1696 \text{ eq}} = 59.0 \text{ g/eq}$$

Debido a que el peso molecular del ácido (118) es el doble de este peso equivalente, tiene que haber dos equivalentes por mol. El número de equivalentes da el número de hidrógenos ionizables. Este ácido carboxílico tiene dos grupos COOH.

Los dos grupos de COOH pesan 90 g, con lo que quedan 118 g – 90 g = 28 g (dos C y cuatro H) como el peso del resto de la molécula. Como no se pierde CO_2 por acción del calor, los grupos COOH tienen que separar los C. El compuesto es el ácido succínico, HOOC—CH_2—CH_2—COOH.

MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

1. Infrarrojo

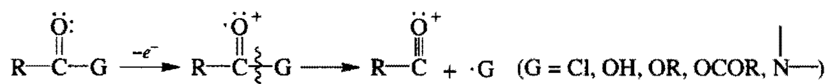
En el estado dimérico con puente de H [problema 16.3 *b*)], el RCOOH tiene una banda de estiramiento fuerte del grupo O—H a 2500–3000 cm^{-1}. Las fuertes absorciones del doble enlace C═O se encuentran entre 1700–1725 cm^{-1} para ácidos alifáticos, y entre 1670–1700 cm^{-1} para los ácidos aromáticos. *Véase* la tabla 12-1 para las absorciones clave de los derivados de ácidos (G = X, OH, OR′, OCOR, N—)

2. Rmn

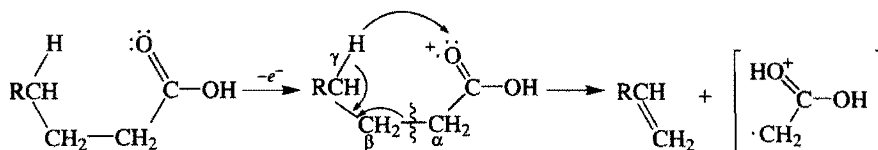
El H del COOH está débilmente protegido y absorbe campo abajo en δ = 10.5 – 12.0 ppm. *Véanse* las tablas 12-4 y 12-6 para los corrimientos químicos de la rmn, del protón y del ^{13}C, respectivamente.

3. Espectros de masa

Los ácidos carboxílicos y sus derivados se rompen en iones acilio estables y en radicales libres.

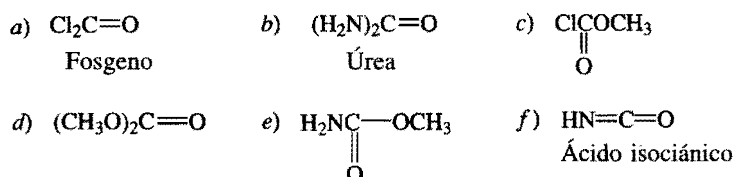


Como otros compuestos carbonilo, los ácidos carboxílicos sufren clivaje β y transferencia del H γ.



16.10 DERIVADOS DEL ÁCIDO CARBÓNICO

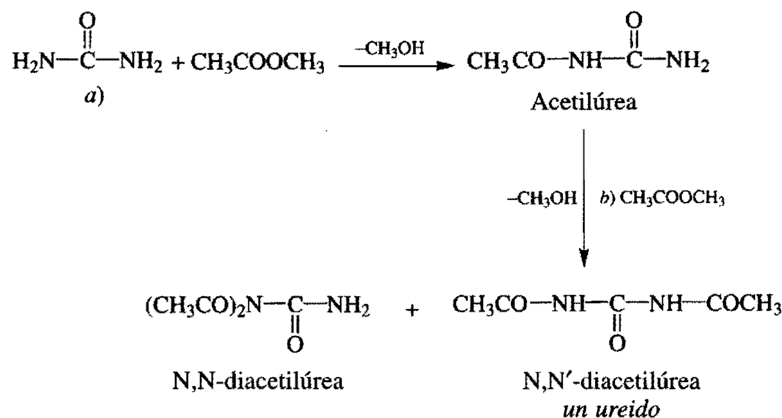
Problema 16.49 Los siguientes ácidos carboxílicos son inestables y los productos de su descomposición se presentan entre paréntesis: ácido carbónico $(HO)_2C{=}O$ (CO_2 + H_2O); ácido carbámico, H_2NCOOH (CO_2 + NH_3) y el ácido clorocarbónico, ClCOOH (CO_2 + HCl). Indique cómo se derivan los compuestos *estables* que se presentan a continuación, a partir de uno o más de estos ácidos inestables. Nombre aquellos para los cuales no se ha dado un nombre común.



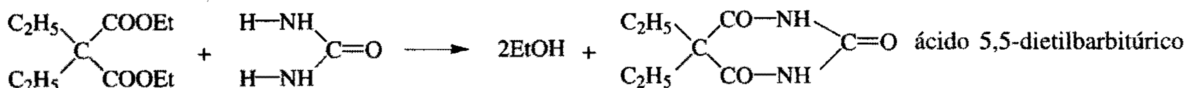
◀

a) El cloruro de ácido del ácido clorocarbónico; *b)* amida del ácido carbámico; *c)* éster del ácido clorocarbónico, clorocarbonato de metilo; *d)* diéster del ácido carbónico, carbonato de metilo; *e)* éster del ácido carbámico, carbamato de metilo (llamado **uretano**); *f)* ácido carbámico deshidratado.

Problema 16.50 ¿Qué productos se forman cuando una mol de úrea reacciona con *a)* una mol, *b)* una segunda mol de acetato de metilo (o cloruro de acetilo)? ◀



Problema 16.51 Los barbituratos son variedades de productos sedativos e hipnóticos de los ácidos barbitúricos 5,5-dialquil sustituidos. Escriba la reacción para la formación del Veronal (ácido 5,5-dietilbarbitúrico) a partir de la condensación de úrea con éster dietilmalónico [*véase* el problema 17.11 *a)*]. ◀



El pentobarbital es el ácido 5-etil-5-(1-metilbutil)-barbitúrico.

16.11 RESUMEN DE LA QUÍMICA DE LOS DERIVADOS DEL ÁCIDO CARBÓNICO

PREPARACIÓN

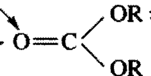
1. **Ésteres**

a) **Fosgeno**



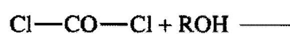
b) **Halogenuro de alquilo**





2. **Halogenuros de ácido**

a) **Éster clorocarbónico**





b) **Cloruro de carbonilo**



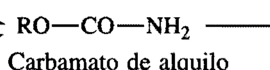


3. **Derivados del ácido carbámico**

a) **Éster (uretano)**



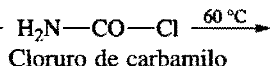






b) **Cloruro**





$\xrightarrow{60\ °C}$ H—N=C=O + HCl

4. **Carbamida (úrea)**

a) **Cianato de amoniaco**

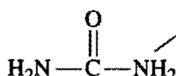


b) **Cianamida de calcio**



c) **Fosgeno**

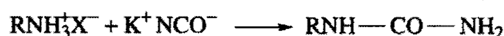




5. **Ureidos (acilúreas)**

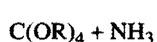


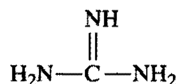
6. **Alquilúreas**



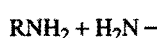
7. **Guanidinas (iminoúreas)**

a) **Ortocarbonatos de alquilo**





Amina y cianamida





PROPIEDADES

1. **Amonólisis**



2. **Saponificación**



3. **Transacilato**









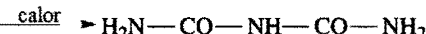


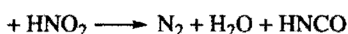


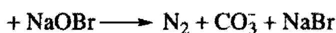
4. **Varias**

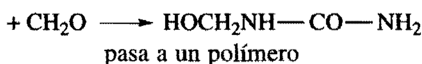










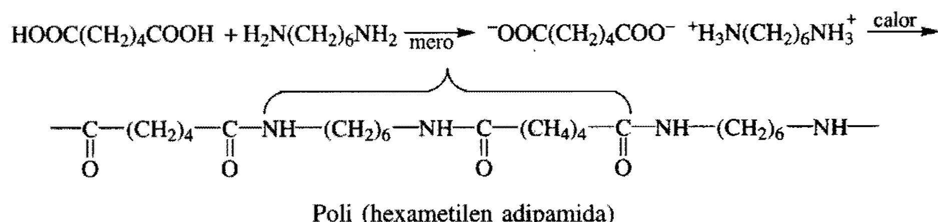


16.12 POLÍMEROS POR CONDENSACIÓN SINTÉTICA

Los **polímeros por condensación** se preparan a través de reacciones en donde las unidades monoméricas se unen mediante eliminación *intermolecular* de moléculas pequeñas, como el agua y el alcohol. Entre las clases más importantes están los **poliésteres** y las **poliamidas**. Los **poliuretanos** son polímeros que se obtienen por reacciones de adición de derivados ácidos.

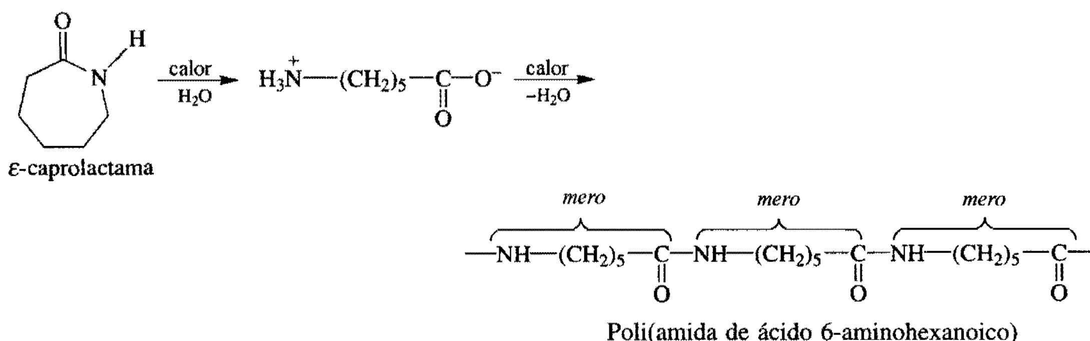
Problema 16.52 Indique las reacciones involucradas y muestre las estructuras de los siguientes polímeros de condensación obtenidos a partir de los reactantes indicados: *a*) nylon 66 a partir del ácido adípico y hexametilen diamina; *b*) nylon 6 a partir de la ε-caprolactama; *c*) dacrón a partir del tereftalato de metilo y etilenglicol; *d*) gliptal a partir de glicerol y ácido tereftálico; *e*) poliuretano a partir de diisocianatos y etilenglicol. ◀

a) El nylon 66 es una poliamida que se produce por reacción de los grupos COOH del ácido adípico, con ambos grupos de NH_2 de la hexametilen diamina; los enlaces —CONH— se forman por eliminación del H_2O. La reacción inicial da una sal de nylon que luego se calienta.



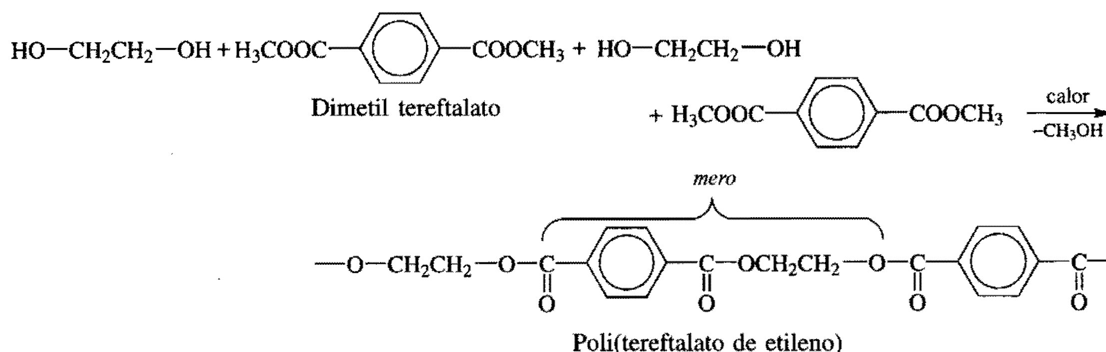
Poli (hexametilen adipamida)

b) El nylon 6 también es una poliamida, pero se forma a partir del monómero ε-caprolactama, que es una amida cíclica del ácido ε-aminocaproico. El calor abre el anillo de la lactama para dar la sal aminoácida, que forma enlaces de amida con otras moléculas mediante la eliminación de agua.



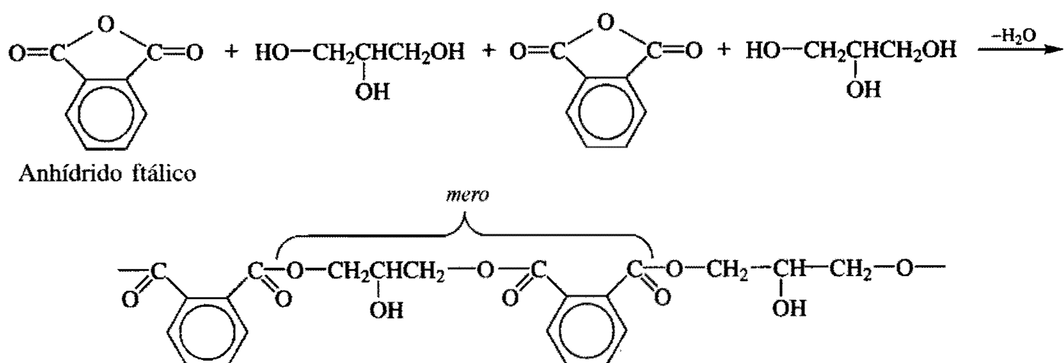
Poli(amida de ácido 6-aminohexanoico)

c) El dacrón es un poliéster de condensación formado por una reacción de transesterificación entre el tereftalato de dimetilo y el etilenglicol.



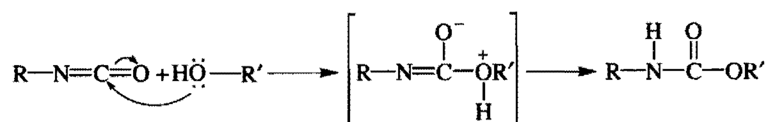
Poli(tereftalato de etileno)

d) El gliptal también es un producto de la condensación del poliéster, pero el glicerol ($HOCH_2CHOHCH_2OH$) produce una resina de termofraguado con **enlace cruzado.** En la primera etapa se forma un polímero lineal con los grupos OH *primarios* más reactivos.

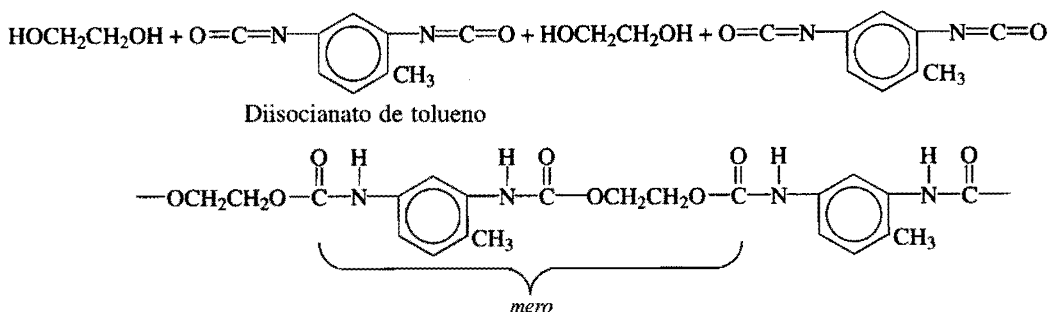


Los OH secundarios que están libres, luego se interconectan con más moléculas del anhídrido ftálico.

e) Los uretanos [problema 16.49 *e*)] se forman por la reacción exotérmica rápida de un isocianato con un alcohol o fenol.



Los poliuretanos se forman a partir de un diol (por ejemplo, el $HOCH_2CH_2OH$) y un diisocianato, un compuesto con dos grupos —N═C═O (por ejemplo, el diisocianato de tolueno).



16.13 DERIVADOS DE ÁCIDOS SULFÓNICOS

Los ácidos sulfónicos, $R(Ar)SO_3H$, forman derivados similares a los que se presentan con los ácidos carboxílicos (*véase* la tabla 16-3). Estos son cloruros de sulfonilo, sulfonatos (ésteres) y sulfonamidas. Las reacciones de transulfonilación son similares a las reacciones de transacilación, excepto en que el éster y la amida no se pueden obtener directamente del ácido. *Véase* el problema 13.16 para la preparación de cloruros de sulfonilo y ésteres.

Los ésteres de sulfonato se pueden preparar a partir de alcoholes ópticamente activos sin inversión de la configuración del C carbinol quiral. La razón es que la reacción implica el clivaje del enlace H—O del alcohol.

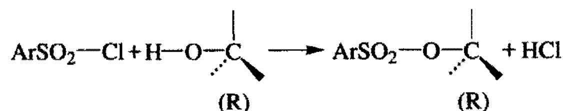
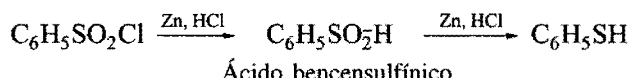


Tabla 16-3 Comparación de la química del ácido sulfónico y el ácido carboxílico

	Sulfónico	Carboxílico
Ácidos	$Ar(R)SO_3H$	RCO_2H
1. Fuerza del ácido	Fuerte	Débil
2. Formación de derivados	Indirecto ($ArSO_2Cl$)	Directo
3. Desplazamiento nucleofílico sobre el anión (ocurre solamente con $ArSO_3^-$)	Mediante OH^-, ON^-	Ninguno
4. Solubilidad en H_2O	Soluble	Insoluble, excepto los ácidos de peso molecular bajo
Ésteres	$ArSO_2OR$	$R'COOR$
1. Preparación	A partir del $ArSO_2Cl$	A partir del $R'COOH$, $R'COCl$ o $R'—\underset{\underset{O}{\|}}{C}O\underset{\underset{O}{\|}}{C}—R'$
2. Hidrólisis con $H_2{}^{18}O$	$ArSO_3H + R^{18}OH$ Clivaje del enlace de alquilo-oxígeno	$R'CO^{18}OH + ROH$ Clivaje del enlace acilo—oxígeno
3. Reacción con nucleófilos	En el C del alquilo con inversión (como en RX)	En el C del acilo con retención o racemización ocasional del R. El producto intermedio es sp^3 y tiene un octeto.
Cloruros de ácido	$ArSO_2Cl$	$RCOCl$
1. Formación de ácidos, ésteres y amidas	Lenta, requiere una base	Rápida (el $ArCOCl$ requiere de una base)
2. Reducción	A ácido sulfínico, $ArSO_2H$ (Zn, HCl), y tiofenoles, ArSH	A RCHO
Amidas	$ArSO_2NH_2$	$RCONH_2$
1. Hidrólisis	Solamente a través de ácidos;	Mediante ácidos o bases, rápida
2. Formación de halogenuros de acilo	Lento	Rápida
3. Acidez del H en el N	Forma sales con el OH^-	No hay formación de sales.

La reducción de los cloruros de sulfonilo con Zn y un ácido, primero produce ácidos sulfínicos y después tiofenoles.



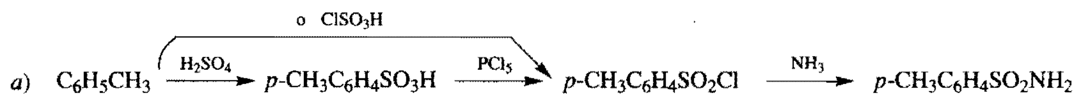
Problema 16.53 Dé el nombre de los siguientes compuestos: *a*) $C_6H_5SO_2OCH_3$, *b*) $C_6H_5SO_2NH_2$, *c*) *p*-$BrC_6H_4CO_2Cl$. ◄

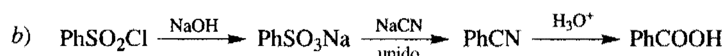
a) bencensulfonato de metilo, *b*) bencensulfonamida, *c*) cloruro de *p*-bromobencensulfonilo (cloruro de brosilo).

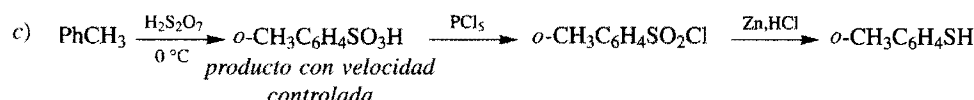
Problema 16.54 Dé el producto formado cuando el $PhSO_2Cl$ se trata con *a*) fenol, *b*) anilina, *c*) agua, *d*) Zn y HCl en exceso. ◄

a) Bencensulfonato de fenil, $PhSO_2OPh$; *b*) N-fenilbencensulfonamida, $PhSO_2NHPh$; *c*) ácido bencensulfónico, $PhSO_2OH$; *d*) Tiofenol, C_6H_5SH.

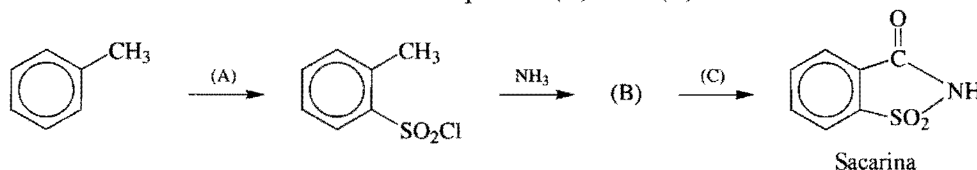
Problema 16.55 Prepare *a*) tosilamida (Ts = tosil = *p*-$CH_3C_6H_4SO_2$—) a partir del tolueno, *b*) PhCOOH a partir del $PhSO_2Cl$, *c*) *o*-metiltiofenol a partir del $PhCH_3$. ◄



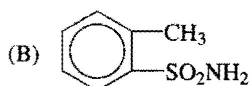




Problema 16.56 Escriba las estructuras de los compuestos (A) hasta (C) en la síntesis de la sacarina.



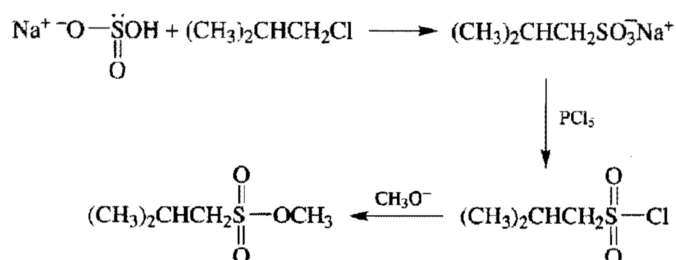
◄

(A) $ClSO_3H$ (B) 

(C) $KMnO_4$

Problema 16.57 Prepare el 2-metilpropanosulfonato de metilo a partir del 1-cloro-2-metilpropano. ◄

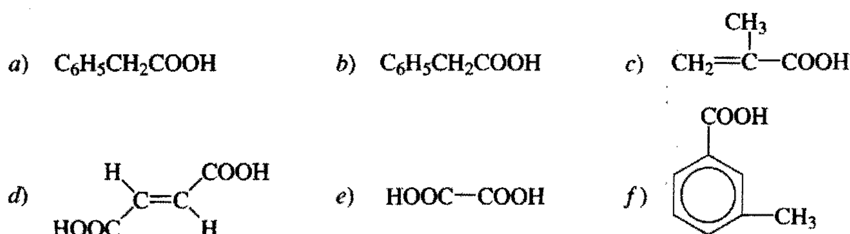
Forme el enlace del C—S usando el anión del sulfito de hidrógeno como el nucleófilo, en una reacción S_N2. El S: es un sitio más nucleofílico que el O^-, aunque el O tiene una carga negativa.



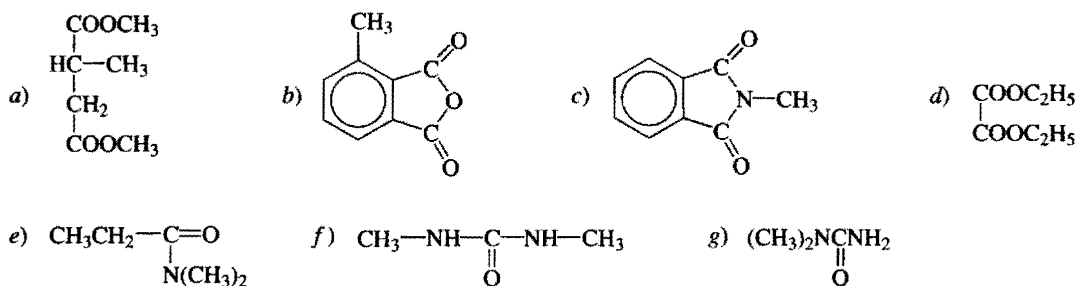
Observe que para formar el éster se tiene que usar la base fuerte CH_3O^-, y no la base CH_3OH, que es mucho más débil. Ésta es una diferencia importante entre el cloruro de acilo (RCOCl) muy reactivo y el cloruro de sulfonilo (RSO_2Cl) mucho menos reactivo.

Problemas complementarios

Problema 16.58 Escriba las fórmulas de cada uno de los siguientes ácidos: *a*) ácido fenilacético; *b*) ácido feniletanoico, *c*) ácido 2-metilpropenoico, *d*) ácido *E*-butenodioico, *e*) ácido etanodioico, *f*) ácido 3-metilbencencarboxílico.◄



Problema 16.59 Nombre los siguientes compuestos:

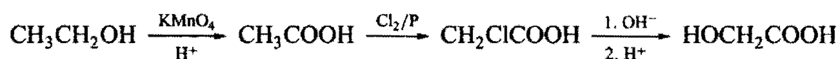


◄

a) α-metilsuccinato de dimetilo (dimetil 2-metilbutanodioato), *b*) anhídrido 3-metilftálico, c) N-metilftalimida, *d*) oxalato de dietilo (etanodioato de dietilo), *e*) *N,N*-dimetilpropanamida, *f*) N,N′-dimetilúrea, *g*) *N,N*-dimetilúrea.

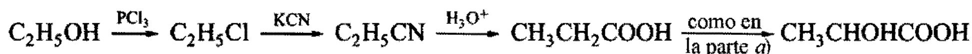
Problema 16.60 Utilice el etanol como el único compuesto orgánico para preparar *a*) $HOCH_2COOH$, *b*) $CH_3CHOHCOOH$. ◄

a) El ácido y el alcohol tienen el mismo número de C.



$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} CH_3COOH \xrightarrow{Cl_2/P} CH_2ClCOOH \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ OH^-} HOCH_2COOH$$

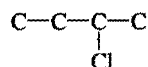
b) Ahora, el ácido tiene un C más. Se necesita de un "paso adelante" de un carbono antes de introducir el OH.



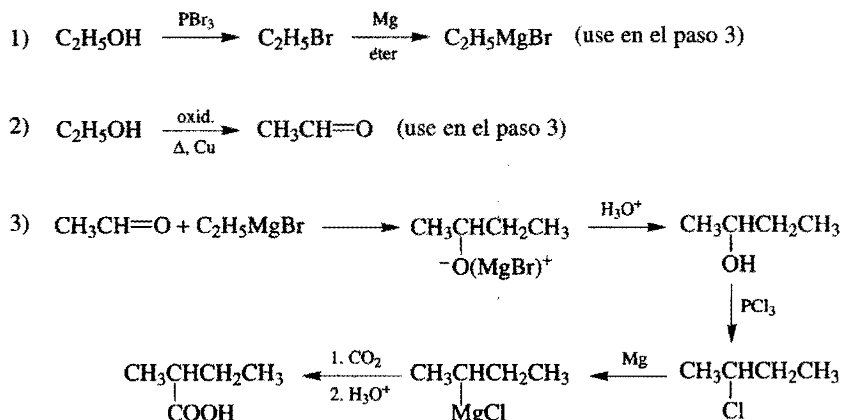
$$C_2H_5OH \xrightarrow{PCl_3} C_2H_5Cl \xrightarrow{KCN} C_2H_5CN \xrightarrow{H_3O^+} CH_3CH_2COOH \xrightarrow[\text{la parte } a)]{\text{como en}} CH_3CHOHCOOH$$

Problema 16.61 Prepare el ácido α-metilbutírico a partir del etanol. ◀

Introduzca el COOH del $CH_3CH_2CH(CH_3)COOH$ a través de un Cl y configure la estructura con los cuatro carbonos necesarios

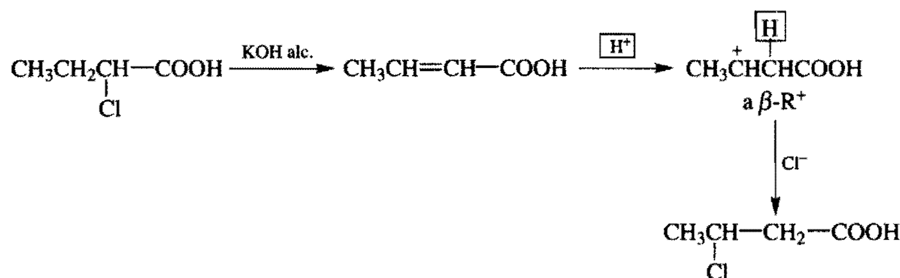


mediante una reacción de Grignard.

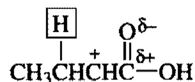


Problema 16.62 Convierta el ácido 2-clorobutanoico a ácido 3-clorobutanoico. ◀

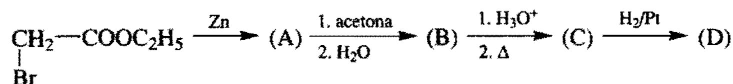
El ácido 2-clorobutanoico se deshidrohalogena a ácido 2-butenoico y se agrega el HCl. El H^+ se agrega para dar un carbocatión β que se une al Cl^- para formar el β-cloroácido.



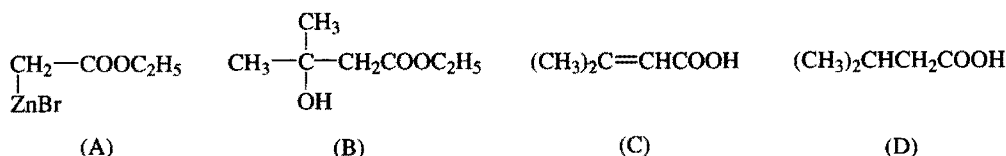
El carbocatión α no se forma porque su carga + estaría próxima al C positivo del COOH.



Problema 16.63 Escriba las estructuras para los compuestos de (A) hasta (D).

 ◀

Esta es una reacción de Reformatsky (*véase* el problema 15.43).



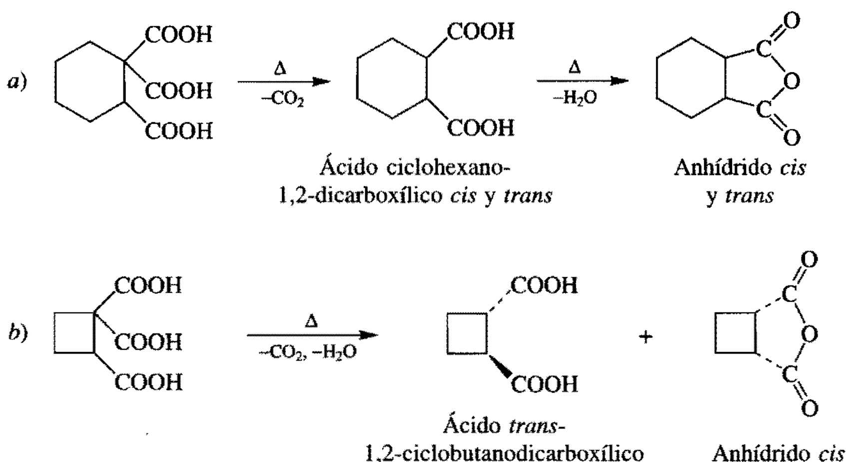
Problema 16.64 Utilice reacciones rápidas y sencillas en tubos de ensayo para distinguir entre hexano, hexanol y ácido hexanoico. ◀

Solamente el ácido hexanoico libera el CO_2 de la solución acuosa Na_2CO_3. El Na reacciona con hexanol para liberar H_2. El hexano es inerte.

Problema 16.65 Describa el efecto electrónico del C_6H_5 en condiciones ácidas, si las fuerzas ácidas del C_6H_5COOH y del HCOOH son 6.3×10^{-5} y 1.7×10^{-4}, respectivamente. ◀

La menor acidez del C_6H_5COOH muestra que el efecto de resonancia del C_6H_5 que dona electrones sobrepasa su efecto inductivo para atraerlos.

Problema 16.66 ¿Qué compuestos se forman por acción del calor en *a*) el ácido 1,2,2-ciclohexanotricarboxílico, y *b*) el ácido 1,1,2-ciclobutanotricarboxílico? ◀



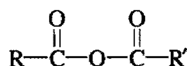
El ácido *trans*-dicarboxílico no puede formar el anhídrido porque un anillo con cuatro y cinco miembros no se puede unir en posición *trans*.

Problema 16.67 Escriba las fórmulas estructurales para los productos formados a partir de la reacción de la δ-valerolactona con: *a*) $LiAlH_4$ y después con H_2O, *b*) NH_3, *c*) CH_3OH y H_2SO_4 como catalizador. ◀

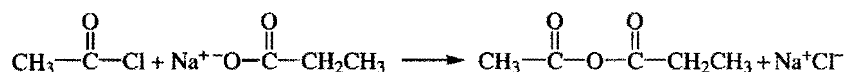
a) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$, *b*) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2CONH_2$, *c*) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2COOCH_3$.

Problema 16.88 Prepare el **anhídrido mixto** de los ácidos acético y propiónico. ◀

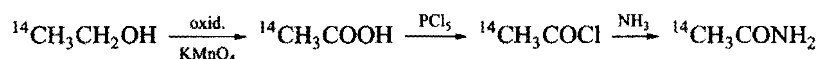
Los anhídridos mixtos,



se forman a través de la reacción del cloruro de ácido de uno de los ácidos de la reacción con la sal de carboxilato del otro. Utilice el CH_3COCl y el CH_3CH_2COONa, o el CH_3COONa y el CH_3CH_2COCl. Por ejemplo:



Problema 16.69 Utilice el $^{14}CH_3CH_2OH$ para sintetizar el $^{14}CH_3CONH_2$. ◀



Problema 16.70 Distinga a través de pruebas químicas *a*) el CH_3COCl del $(CH_3CO)_2O$, *b*) el nitrobenceno de la benzamida. ◀

a) Con el H_2O, el CH_3COCl libera HCl que se detecta cuando da un precipitado blanco de AgCl al agregar $AgNO_3$. *b*) La amida en reflujo con NaOH en solución acuosa libera NH_3, que se detecta por el olor y con papel tornasol humedecido en la sustancia o con papel para determinar su pH.

Problema 16.71 Nombre el principal (principales) producto orgánico que se forma en las siguientes reacciones:

a) $C_6H_5COOCH_3$ + exceso $CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr$, después H_3O^+
b) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH + C_6H_5COCl$
c) $HCOOCH_2(CH_2)_4CH_3 + NH_3$
d) $CH_3CH_2CH_2COCl + CH_3CH_2COONa$
e) $C_6H_5COBr + 2C_6H_5MgBr$, después H_3O^+ ◀

a) $C_6H_5C(OH)(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$
5-fenil-5-nonanol

b) $C_6H_5COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$
Benzoato de izoamilo

c) $HCONH_2$ + $HO(CH_2)_5CH_3$
Formamida 1-hexanol

d) $CH_3CH_2CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3$
Anhídrido butírico propiónico

e) $(C_6H_5)_3COH$
Trifenilcarbinol

Problema 16.72 Nombre y escriba las estructuras de los principales productos orgánicos: *a*) $H_2C{=}CHCH_2I$ calentado con NaCN, *b*) $CH_3CH_2CONH_2$ calentado con P_4O_{10}, *c*) bromuro de *p*-yodobencilo en reacción con CH_3COOAg, *d*) nitración de la benzamida. ◀

a) Cianuro de alilo o 3-butenonitrilo, $CH_2{=}CH-CH_2-CN$; *b*) cianuro de etilo o propionitrilo, CH_3CH_2CN (una deshidratación intramolecular); *c*) acetato de *p*-yodobencilo; *p*-$IC_6H_4CH_2OCOCH_3$; *d*) *m*-nitrobenzamida, *m*-$NO_2C_6H_4CONH_2$ (los derivados del ácido carboxílico tienen orientación *meta* durante la sustitución electrofílica).

Problema 16.73 Dé los pasos para las siguientes preparaciones: *a*) 1-fenilpropanona a partir del ácido *β*-fenilpropiónico, *b*) ácido *β*-benzoilpropiónico a partir del benceno y el ácido succínico. ◀

a) El cambio neto es $COOH \longrightarrow CH_3$, una reducción.

$$PhCH_2CH_2COOH \xrightarrow{LiAlH_4} PhCH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} PhCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2/Pt} PhCH_2CH_2CH_3$$

Ácido β-fenilpropiónico ... 1-fenilpropano

b)

$$\begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{calor} \begin{matrix} CH_2{-}CO \\ | \quad\quad\;\; \rangle O \\ CH_2{-}CO \end{matrix} \xrightarrow{C_6H_6\,(AlCl_3)} C_6H_5{-}COCH_2CH_2COOH$$

Ácido succínico — Anhídrido succínico

Problema 16.74 Identifique las sustancias de la (A) hasta la (E) de la secuencia

$$C_6H_5COOH \xrightarrow{PCl_5} (A) \xrightarrow{(B)} C_6H_5CONH_2 \xrightarrow{P_4O_{10}} (C) \xrightarrow{H_2/Ni} (D) \xrightarrow{(E)} C_6H_5CH_2NH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NHCH_2C_6H_5$$ ◀

(A) C_6H_5COCl, (B) NH_3, (C) C_6H_5CN, (D) $C_6H_5CH_2NH_2$, (E) $COCl_2$.

Problema 16.75 Dé los productos de la reacción de la benzamida, $PhCONH_2$ con *a)* $LiAlH_4$, luego H_3O^+; *b)* P_4H_{10}; *c)* NaOH en solución acuosa caliente; *d)* HCl en solución acuosa caliente. ◀

a) $PhCH_2NH_2$, *b)* PhCN, benzonitrilo (cianuro de fenilo), *c)* $PhCOONa + NH_3$, *d)* $PhCOOH + NH_4Cl$.

Problema 16.76 Sugiera una síntesis de $(CH_3)_3CCH{=}CH_2$ a partir del $(CH_3)_3CCHOHCH_3$. ◀

Un intento para deshidratar el alcohol directamente conduciría al reordenamiento o transposición del producto intermedio R^+. El principal producto sería el $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$. Para evitar esto se requiere la pirólisis del éster de acetato de este alcohol.

$$CH_3COCl + (CH_3)_3CCHOHCH_3 \longrightarrow (CH_3)_3C\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{C}HCH_3 \xrightarrow{\Delta} \text{producto}$$

Problema 16.77 Asigne los números desde 1 para el MENOR hasta el 3 para el MAYOR para mostrar la relativa facilidad de la esterificación catalizada con ácido de:

	I	II	III
a) $CH_3CH_2CH_2OH$ mediante:	C_6H_5COOH	2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2COOH$	2,4-$(CH_3)_2C_6H_3COOH$
b) CH_3CH_2OH mediante:	$CH_3{-}CH(CH_3){-}COOH$	CH_3CH_2COOH	$(CH_3)_3CCOOH$
c) C_6H_5COOH mediante:	$CH_3{-}C(CH_3)(OH){-}CH_2CH_3$	$CH_3CHOHCH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2OH$

◀

Los principales responsables de la reactividad relativa son los factores estéricos:

	I	II	III
a)	3	1	2
b)	2	3	1
c)	1	2	3

Problema 16.78 El ^{18}O del $R^{18}OH$ aparece en el éster, no en el agua, cuando el alcohol reacciona con un ácido carboxílico. Ofrezca un mecanismo consistente con este resultado. ◀

El O del ROH tiene que enlazarse con el C del COOH, y el OH del COOH termina en el H_2O. El catalizador ácido protona el O del C═O para ampliar el ataque nucleofílico por parte del ROH.

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow{H^+} R-\overset{^+OH}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow{R'^{18}OH} R-\underset{\underset{R'}{|}}{\underset{^{18}\overset{+}{O}H}{|}}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}-OH \longrightarrow R-\underset{\underset{R'}{|}}{\underset{^{18}O}{|}}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}-\overset{+}{O}H_2 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-{}^{18}O-R' + H_3O^+$$

Problema 16.79 Muestre cómo el fosgeno,

$$Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl$$

se utiliza para preparar *a*) úrea, *b*) carbonato de metilo, *c*) clorocarbonato de etilo, *d*) N-etilcarbamato de etilo (un uretano), *e*) isocianato de etilo (C_2H_5—N═C═O). ◀

a) $COCl_2 \xrightarrow{NH_3} NH_2CONH_2$

b) $COCl_2 \xrightarrow{2CH_3OH} CH_3-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$

c) $COCl_2 \xrightarrow{C_2H_5OH\text{(una mol)}} C_2H_5O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl$

d) $COCl_2 \xrightarrow{C_2H_5NH_2} C_2H_5\overset{H}{\overset{|}{N}}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{C_2H_5OH} C_2H_5\overset{H}{\overset{|}{N}}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$

e) $COCl_2 \xrightarrow{C_2H_5NH_2} C_2H_5\overset{H}{\overset{|}{N}}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{\text{calor}} C_2H_5-N=C=O$

Problema 16.80 ¿Cuál ácido carboxílico (A) tiene un equivalente de neutralización (EN) de 52 y se descompone con calor para producir CO_2 y un ácido carboxílico (B) con un EN de 60? ◀

El EN de un ácido carboxílico es su peso equivalente (el peso molecular dividido por el número de grupos de COOH). Como el CO_2 se pierde por acción del calor, por lo menos hay dos COOH en el ácido (A), y la pérdida del CO_2 puede producir un ácido monocarboxílico (B). Dado que una mol de COOH pesa 45 g, el resto de (B) pesa 60 g – 45 g = 15 g, que es el peso correspondiente a un grupo CH_3. (B) es el CH_3COOH y (A) es el ácido malónico (HOOC—CH_2—COOH), cuyo EN es

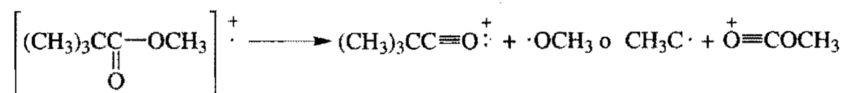
$$\frac{104\text{ g}}{2\text{ eq}} = 52\text{ g/eq}$$

Problema 16.81 Un compuesto acíclico, $C_6H_{12}O_2$, tiene bandas fuertes de ir en 1740, 1250 y 1060 cm^{-1}, y no cuenta con bandas de frecuencia mayores de 2950 cm^{-1}. El espectro de la rmn tiene dos singuletes en $\delta = 3.4$ (un H) y $\delta = 1.0$ (tres H). ¿Cuál es el compuesto? ◄

El grado uno de insaturación se debe a un grupo carbonilo, que se indica con la banda de ir en 1740 cm^{-1}. La carencia de bandas por encima de 2950 cm^{-1} demuestra la ausencia de un grupo OH. Por tanto, el compuesto no es un alcohol o un ácido carboxílico. Que el compuesto probablemente sea un éster se revela mediante las bandas de ir en 1250 y 1060 cm^{-1} (estiramiento del enlace C—O). Dos singuletes en la rmn significan la presencia de dos clases de H. La integración de 1:3 significa que los 12 H están en la relación de 3:9. La señal en $\delta = 3.4$ indica que hay un grupo CH_3—O. Los nueve protones equivalentes en $\delta = 1.0$ están presentes en tres grupos CH_3 que no están enlazados con un grupo que atrae electrones. Un grupo *t*-butilo, el $(CH_3)_3C$—, se ajusta a estos requerimientos. El compuesto es el $(CH_3)_3CCOOCH_3$, el trimetilacetato de metilo (pivalato de metilo).

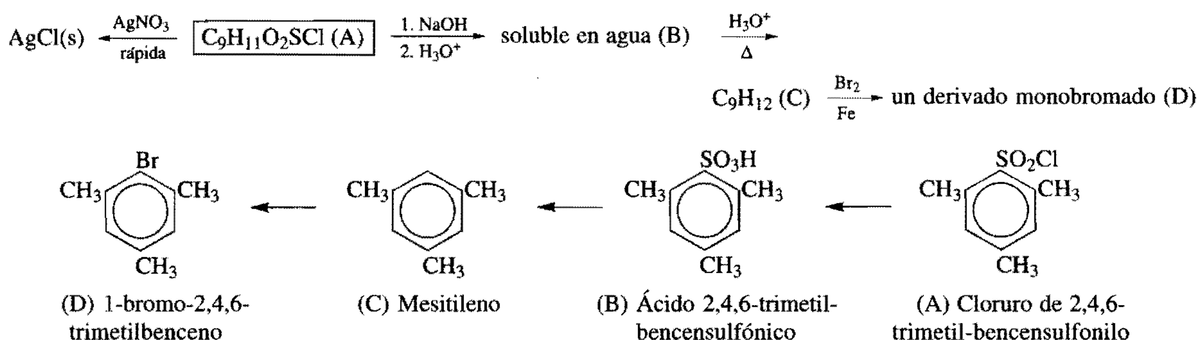
Problema 16.82 Prediga el pico base (más prominente) en el espectro de masa del compuesto en el problema 16.81. ◄

Los iones padres de ésteres se asemejan a los de otros derivados ácidos y de los ácidos carboxílicos en que se rompen en un ion acilio.



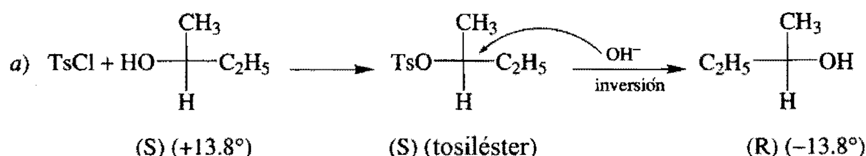
El pico base debe ser *m/e* = 85 ó 59.

Problema 16.83 Identifique el compuesto $C_6H_{11}O_2SCl$ (A) y también los compuestos (B), (C) y (D), en las reacciones: ◄



(D) 1-bromo-2,4,6-trimetilbenceno (C) Mesitileno (B) Ácido 2,4,6-trimetil-bencensulfónico (A) Cloruro de 2,4,6-trimetil-bencensulfonilo

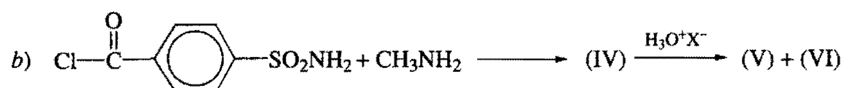
Problema 16.84 *a*) El (S)-*sec*-C_4H_9OH, que tiene una rotación óptica de +13.8° reacciona con el cloruro de tosilo (*véase* el problema 16.55) y el producto sufre saponificación, *b*) otra muestra de este alcohol se trata con el cloruro de benzoilo y el producto también se hidroliza con una base. ¿Cuál es la rotación del *sec*-C_4H_9OH de cada reacción? ◄

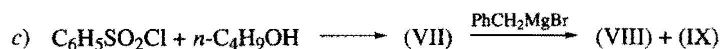


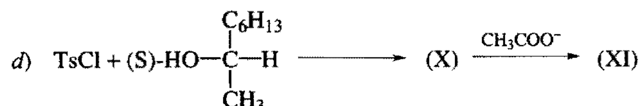
b) + 13.8°. La reacción con el cloruro de benzoilo no ocasiona ningún cambio en la configuración con respecto al C quiral del alcohol. La hidrólisis del PhCOOR ocurre por el ataque al grupo carbonilo, conservando la configuración del alcohol.

Problema 16.85 Escriba las fórmulas estructurales para los compuestos orgánicos (I) hasta (XI) y muestre la estereoquímica de (X) y (XI). (Escriba Ts para el grupo tosilo.) ◀

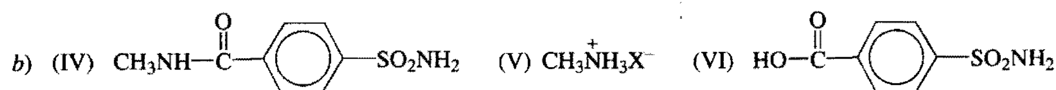




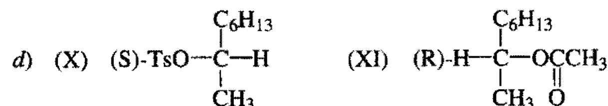






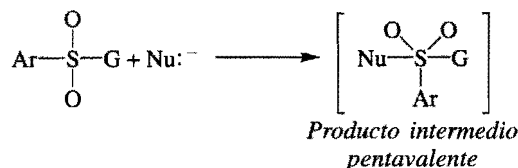






Problema 16.86 ¿Por qué los derivados del ácido sulfónico son menos reactivos hacia las sustituciones nucleofílicas que los derivados de acilo correspondientes? ◀

El ataque por un Nu:$^-$ en el C acilo trigonal conduce a un producto intermedio tetraédrico estable, no agrupado (y al estado de transición), con un octeto de e^- sobre el C. El S sulfonilo ya es tetraédrico y el ataque sobre el Nu:$^-$ da un producto intermedio menos estable, más agrupado (y el estado de transición) con un S pentavalente que tiene diez e^-, como se muestra:

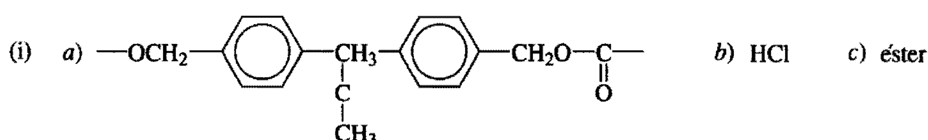


Producto intermedio pentavalente

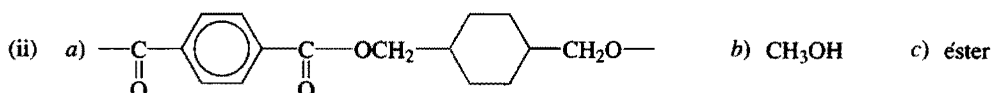
Problema 16.87 *a)* Muestre los meros de los siguientes polímeros de condensación, formados a partir de los dos monómeros indicados: (i) Policarbonato (Lexan), fosgeno, $Cl_2C{=}O$ + $(HOC_6H_4)_2C(CH_3)_2$ (resistente y ópticamente translúcido); (ii) Kodel,



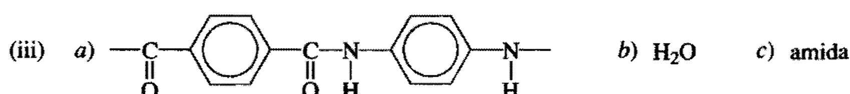
(fibras fuertes); (iii) Aramida (ácido tereftálico) + p-$H_2NC_6H_4CH_2$ (cuerdas de goma). *b)* ¿Cuáles son las moléculas pequeñas que se fragmentan durante el crecimiento de la cadena del polímero? *c)* ¿Qué tipo de grupo funcional enlaza las unidades del mero? ◀

(i) 

b) HCl *c*) éster

(ii) 

b) CH_3OH *c*) éster

(iii) 

b) H_2O *c*) amida

Problema 16.88 Entre el ácido benzoico y el ácido cinámico, $C_6H_5CH{=}CHCOOH$, ¿cuál tendría el valor λ_{max} más alto en el uv? ¿Por qué? ◀

El ácido cinámico porque tiene un sistema π más extendido.

Problema 16.89 Indique cómo se pueden distinguir el propanal y el ácido propanoico por su *a*) ir, *b*) rmn, *c*) espectro de rmc. ◀

a) El propanal tiene una banda con estiramiento medio-agudo en 2720 cm^{-1}, debido al H aldehídico. El ácido propanoico tiene una banda del enlace O—H muy ancha, entre 2500 y 3500 cm^{-1}. Las bandas del C=O para ambas sustancias están en la misma región general, alrededor de 1700 cm^{-1}.

b) El propanal da un triplete cerca de $\delta = 9.7$ ppm (H aldehídico), un triplete cerca de 0.9 (CH_3) y un multiplete cerca de 2.5 (CH_2). El ácido propanoico tiene un singulete en el intervalo de 10 a 13 (H ácido), un triplete cerca de 0.9 (CH_3) y un cuarteto cerca de 2.5 (CH_2).

c) Los C carbonilo tienen hibridación sp^2 y están unidos a O electronegativos; por tanto, sufren poca protección. Absorben más campo abajo que cualquier otra clase de C: 190 – 220 para compuestos carbonilo (propanal) y algo menos campo abajo, de 150 – 185, para los ácidos carboxílicos (ácido propanoico).

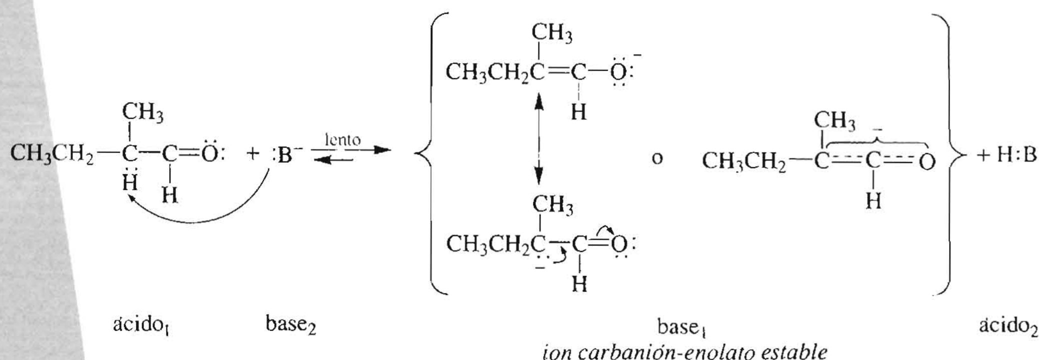
CAPÍTULO 17

Enolatos de carbanión y enoles

17.1 ACIDEZ DE LOS H α EN EL C=O, TAUTOMERÍA

GENERALIDADES

En la figura 17-1 se presentan tres reacciones de los H α catalizadas con bases. Como las reacciones tienen la misma expresión de velocidad, el paso determinante de la velocidad es el mismo: el retiro de un H α para formar un anión **carbanión-enolato** estabilizado. El nombre de este anión indica que el híbrido de resonancia tiene carga negativa en C (**carbanión**) y en O (**enolato**).



La estabilización del anión a través de la deslocalización de la carga hace que el H α de los compuestos carbonilo sea más ácido que los H de los alcanos.

Problema 17.1 Muestre cómo reacciona el anión carbanión-enolato estable para dar los tres productos que aparecen en la figura 17-1. ◄

Intercambio de H-D. El anión acepta un D del D_2O, que regenera al catalizador OD^-.



$$[\text{anión}]^- + D_2O \rightarrow (\text{producto deuterado}) + OD^-$$

Racemización. El C con carga negativa del anión ya no es quiral, como lo era en el aldehído del reactante, porque el enlace π extendido requiere de un aplanamiento de la parte conjugada del anión del cual este C forma parte.

$$
\underset{\substack{\text{ópticamente activo}}}{CH_3CH_2-\overset{H^{\alpha}}{\overset{|}{\underset{|}{\overset{*}{C}}}}CHO}\;(CH_3)
\xrightarrow[\text{intercambio H—D}]{OD^-,\,D_2O} CH_3CH_2C(D)(CH_3)CHO \text{ racémico}
$$

$$
\xrightarrow[\text{racemización}]{OH^-} CH_3CH_2C(H)(CH_3)CHO \text{ racémico}
$$

$$
\xrightarrow[\text{halogenación}]{OH^-,\,X_2} CH_3CH_2C(X)(CH_3)CHO \text{ racémico}
$$

velocidad = k[RCHO][Base]

Fig. 17-1

El regreso de un H (o un D) puede ocurrir igualmente desde la cara superior, para dar un enantiómero, o desde la cara inferior para dar una cantidad igual del otro enantiómero; el producto es racémico.

Halogenación

$$[\text{anión}]^- + X_2 \longrightarrow (\text{producto halogenado}) + X^-$$

Estas tres reacciones son rápidas y, por consiguiente, no están involucradas en la expresión de velocidad.

Los grupos diferentes al C=O aumentan la acidez de un H. Recuerde los 1,3-ditianos [*véase* el texto precedente al problema 15.13] y *véase* también la tabla 17-1, que indica por qué la carga negativa en el C aniónico es estable.

TAUTOMERÍA

El H^+ puede regresar al C^- para dar el compuesto carbonilo más estable (la estructura ceto), o al O^- para dar el enol menos estable.

$$
-\overset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\underset{|}{C}=\ddot{O}: \;\underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}}\; \left[-\underset{|}{\ddot{C}}-\underset{|}{C}=\ddot{O}: \longleftrightarrow -\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\ddot{O}:^- \right]^- \;\underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}}\; -\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\ddot{O}H
$$

ceto (ácido más débil) *más común* — carbanión-enolato — enol (ácido más fuerte) *menos común*

Con pocas excepciones, la estructura ceto y no el enol está aislada de las reacciones (*véase* la sección 8.2, numeral 4).

Los isómeros estructurales que existen en equilibrio rápido son **tautómeros** y la reacción de equilibrio es la **tautomería.** En la figura anterior se presenta la tautomerización de un ceto-enol.

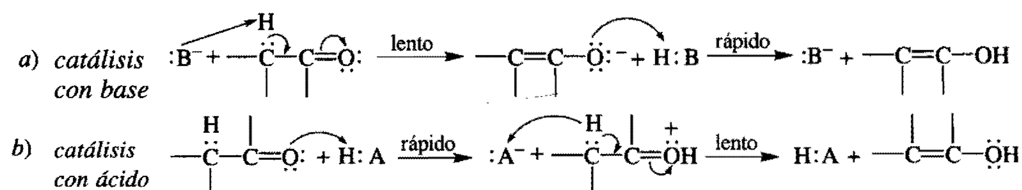
Problema 17.2 ¿Por qué la forma ceto es mucho más estable (en cerca de 46 a 59 kJ/mol) que la forma enol?◀

Tabla 17-1

	Otros carbaniones estables	Razón de la estabilidad
a)	$^{-}:CH_2-\overset{+}{N}(=\ddot{O})-\ddot{O}:^{-} \longleftrightarrow CH_2=\overset{+}{N}(-\ddot{O}:^{-})-\ddot{O}:^{-}$	enlace π *p-p*
b)	$^{-}:CH_2-C\equiv N: \longleftrightarrow CH_2=C=\ddot{N}:^{-}$	enlace π *p-p*
c)	$:\bar{C}Cl_3$ o $[C(\cdots Cl)_3]^{-}$	enlace π *p-d*
d)	$CH_3C\equiv C:^{-}$	híbrido *sp*
e)	anión ciclopentadienilo $C_5H_5^{-}$ (estructura con par de electrones y carga negativa, o anillo con $\ominus$ en el centro)	aromaticidad
f)	$Ph-\overset{H}{\underset{..}{C}}-Ph \longleftrightarrow$ (anillo con carga negativa)$=\overset{H}{C}-Ph \longleftrightarrow Ph-\overset{H}{C}=$(anillo con carga negativa)	enlace π *p-p*
g)	$H_2\bar{C}-C_6H_3(NO_2)-NO_2 \longleftrightarrow H_2C=C_6H_3(NO_2)=\overset{+}{N}(O^{-})_2 \longleftrightarrow H_2C=C_6H_3(=\overset{+}{N}(O^{-})_2)-NO_2$	enlace π *p-p*
h)	$RS-\underset{..}{\bar{C}}H-SR \leftrightarrow (RS\cdots C\cdots SR)^{-}$	enlace π *p-d*
i)	$Me_2\overset{+}{S}-\underset{..}{\bar{C}}H_2 \leftrightarrow Me_2S=CH_2$	Atracción electrostática y enlace π *p-d*
j)	$Ph_3\overset{+}{P}-\underset{..}{\bar{C}}H_2 \leftrightarrow Ph_3P=CH_2$	Atracción electrostática y enlace π *p-d*

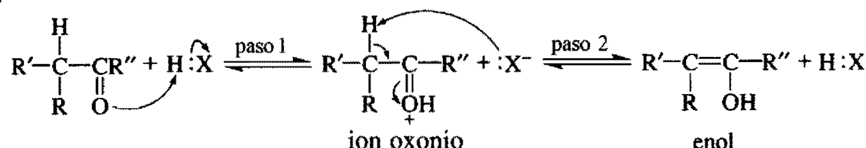
La energía de resonancia del grupo carbonilo ($-\overset{|}{C}=\ddot{O}: \longleftrightarrow \overset{|}{C}^{+}-\ddot{O}:^{-}$) es mayor que la del enol ($-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\ddot{O}-H \longleftrightarrow -\overset{|}{C}^{-}-\overset{|}{C}=O^{+}-H$). Además, el enol es un ácido mucho más fuerte que la forma ceto. Cuando se establece el equilibrio entre las dos formas predomina el ácido más débil, la forma ceto.

Problema 17.3 Compare los mecanismos para el tautomerismo del ceto-enol *a*) catalizado con base y *b*) catalizado con ácido. ◀



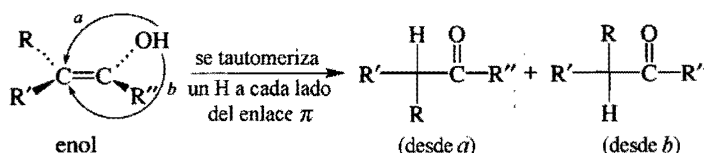
Problema 17.4 La racemización, el intercambio D y la bromación de los compuestos carbonílicos también se catalizan con ácido. *a*) Sugiera mecanismos razonables en donde el enol sea un producto intermedio. *b*) En términos de esos mecanismos, ¿son iguales las expresiones de velocidad de estas reacciones? *c*) ¿Por qué los enoles no agregan X_2 como los alquenos? ◀

De nuevo se tiene:

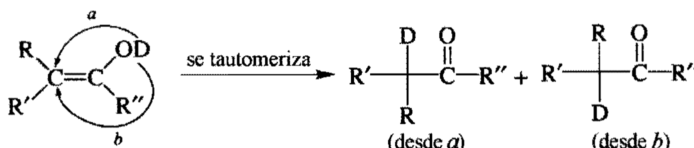


a)

Racemización

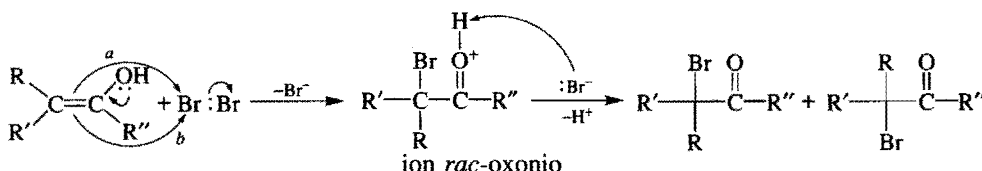


Intercambio de deuterio



El D que forma un enlace con C tiene más probabilidad de proceder del solvente, D_2O, que del grupo OD.

Bromación

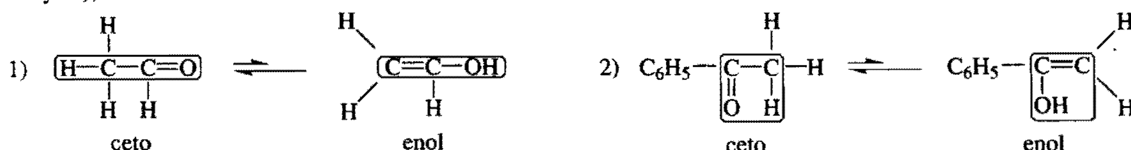


b) Como la formación del enol es determinante de la velocidad, estas tres reacciones tienen la misma expresión para esta: velocidad = k[compuesto carbonilo][H^+].

c) El producto intermedio en la reacción del doble enlace C═C con X_2 es un ion halogenonio en donde C tiene suficiente deficiencia electrónica para permitir que reaccione con Br^-. Como el ion oxonio es un producto intermedio a partir del enol, tiene la mayoría de su carga + en O, y no en C, y no se forma un segundo enlace C—X. El ion oxonio es el ácido conjugado (un ácido muy fuerte) del compuesto carbonilo (una base muy débil) y pierde el H^+ para dar el producto ceto.

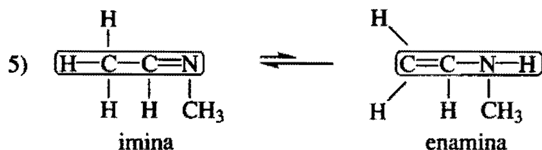
Problema 17.5 *a*) Muestre los tautómeros de cada uno de los siguientes compuestos, los cuales están escritos en la forma más estable: 1) CH_3CHO, 2) $C_6H_5COCH_3$, 3) CH_3NO_2, 4) $Me_2C{=}NOH$ y 5) $CH_3CH{=}NCH_3$. *b*) ¿Cuáles son los dos enoles que están en equilibrio con (i) 2-butanona y (ii) 1-fenil-2-butanona? ¿Cuál es más estable? ◀

a) El agrupamiento necesario para el tautomerismo, X═Y—Z—H (también podría existir un triple enlace entre X y Y), se encuentra encerrado dentro de un círculo en cada caso.



3) $H_2C(H)-N^+(O^-)=O$ (forma nitro) $\rightleftharpoons$ $H_2C=N^+(O^-)-O-H$ (forma *aci*)

4) $Me_2C=N-O-H$ (oxima) $\rightleftharpoons$ $Me_2C(H)-N=O$ (nitroso)



b) (i) $H_2C=C(OH)-CH_2CH_3$ y $CH_3-C(OH)=CHCH_3$



La última es más estable porque tiene un doble enlace sustituido de más.

(ii) $C_6H_5CH=C(OH)CH_2CH_3$ y $C_6H_5CH_2C(OH)=CHCH_3$



La primera es más estable porque el enlace C═C está conjugado con el anillo de benceno.

Problema 17.6 *a)* Escriba las fórmulas estructurales para los tautómeros ceto y enol estables del acetoacetato de etilo. *b)* ¿Por qué este enol es mucho más estable que el de una cetona simple? *c)* ¿Cómo se puede detectar químicamente el enol? ◀

a) $CH_3C(=O)CH_2C(=O)-OC_2H_5$ $\rightleftharpoons$ $CH_3C(-O-H\cdots)=CHC(=O)-OC_2H_5$ (enlace de H)

forma ceto — *forma enol*

b) Existe una unión estable conjugada de C═C—C═O; además, el puente de H intramolecular (quelación) agrega estabilidad al enol.

c) El enol decolora una solución de Br_2 en CCl_4.

Problema 17.7 La reacción de una mol de Br_2 y de $PhCOCH_2CH_3$ en una solución básica produce 0.5 mol de $PhCOCBr_2CH_3$ y 0.5 mol de $PhCOCH_2CH_3$ sin reaccionar. Explique esta reacción. ◀

La sustitución de un Br da el $PhCOCHBrCH_3$. El Br que atrae electrones aumenta la acidez del H α restante, el cual reacciona con más rapidez que los H en la cetona no bromada, y es sustituido antes.

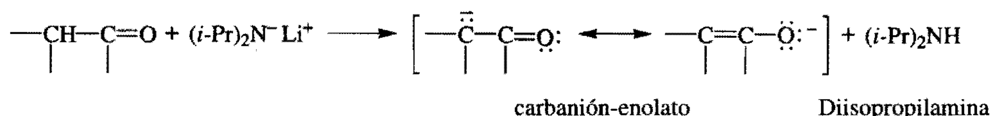


17.2 ALQUILACIÓN DE CARBANIÓN-ENOLATOS SIMPLES

GENERALIDADES

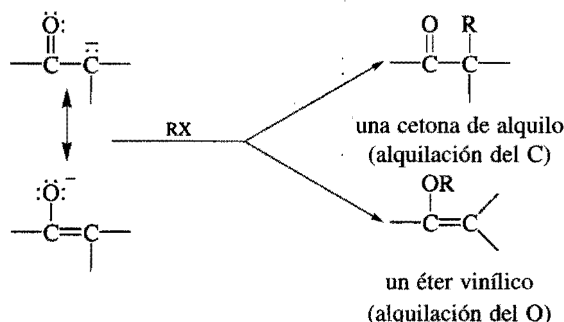
Los carbanión-enolatos son nucleófilos que reaccionan con halogenuros de alquilo (o sulfonatos) a través de reacciones S_N2 típicas. Los carbanión-enolatos se forman mejor utilizando diisopropanilamida de

litio (LDA), $(i\text{-Pr})_2N^-Li^+$, en tetrahidrofurano. Esta base es muy fuerte y convierte todo el sustrato al anión. De otro lado, también tiene demasiado impedimento estérico para reaccionar con el RX.



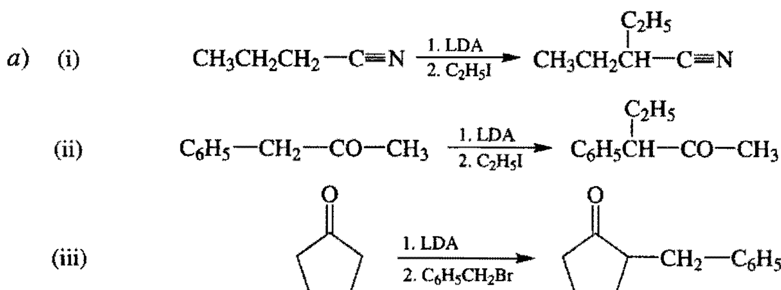
Los cetonas, los ésteres y los nitrilos, los cuales toman una ruta diferente, también pueden reaccionar con el LDA; no ocurre lo mismo con los aldehídos. *Véase* la tabla 17-1 *b*) sobre la estabilización de la carga negativa en un C a α un grupo C≡N.

Como los carbanión-enolatos son iones bidentados con dos sitios nucleofílicos diferentes, ellos se pueden alquilatar en el C o en el O.



La alquilación del O reduce el rendimiento del producto de la alquilación del C, usualmente más deseado. Otros obstáculos para la utilidad sintética de esta reacción son: 1) la dialquilación y la trialquilación producen mezclas si en el C α está presente más de un H solo; 2) las cetonas con H en más de un C α darán una mezcla de productos de alquilación.

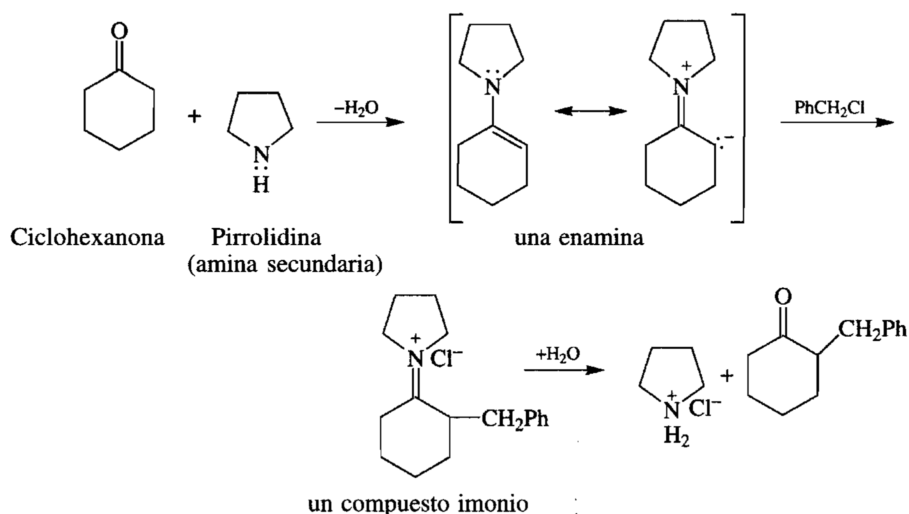
Problema 17.8 *a*) Utilice alquilaciones de carbanión-enolatos para sintetizar: (i) 2-etilbutanonitrilo, (ii) 3-fenil-2-pentanona, (iii) 2-bencilciclopentanona. *b*) ¿Por qué se puede alquilatar la cetona asimétrica de (ii) con un buen rendimiento? ◀



b) El C bencílico forma el carbanión $Ph\bar{C}HCOCH_3$ porque se estabiliza más con la deslocalización de la carga hacia el anillo de benceno.

ALQUILACIONES DE ENAMINA

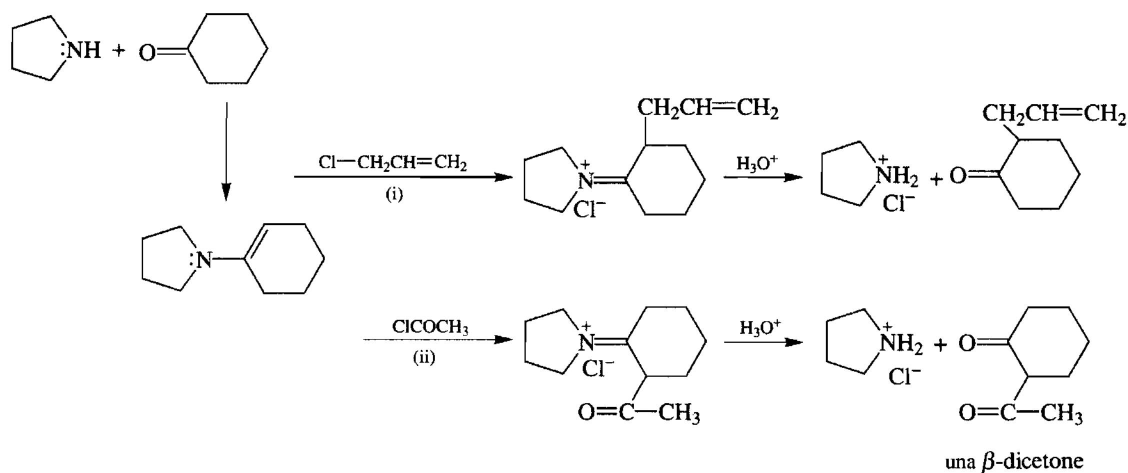
Esta reacción, diseñada por Gilbert Stork, estimula la monoalquilación. Las **enaminas**, $—\overset{|}{C}=\overset{|}{C}—\overset{|}{\ddot{N}}—$ [*véase* el problema 17.5 *a*) 5)], de las cetonas sufren monoalquilación con halogenuros reactivos, como el bencilo y el alilo, con un buen rendimiento en el C α. Las enaminas se forman a partir de la cetona y, preferiblemente, una amina secundaria, R_2NH.

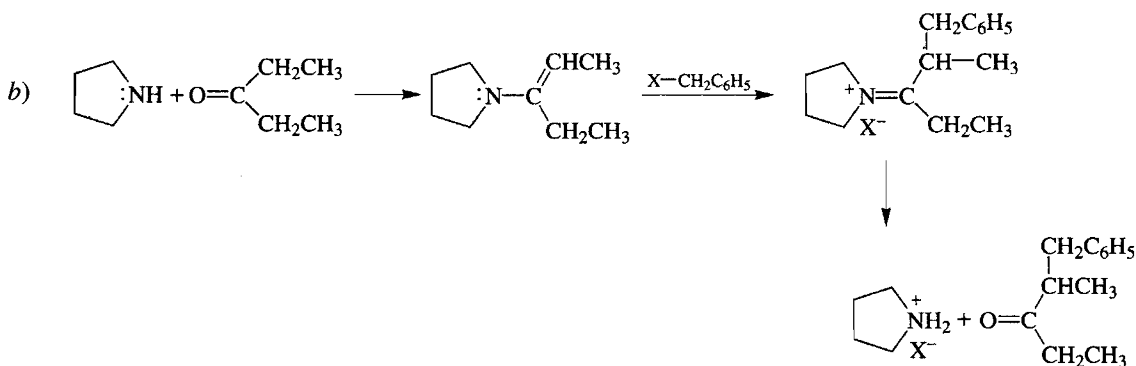


Las enaminas también pueden sufrir acilación en el C α con cloruros de ácido.

Problema 17.9 Utilice enaminas para las siguientes conversiones: *a*) ciclohexanona a (i) 2-alilciclohexanona y (ii) 2-acetilciclohexanona; *b*) 3-pentanona a 2-metil-1-fenil-3-pentanona. ◀

a) La pirrolidina se utiliza para convertir la ciclohexanona en una enamina la cual, en (i) se alquilata con $H_2C{=}CHCH_2Cl$ y en (ii) sufre de acilación con el CH_3COCl.





17.3 ALQUILACIÓN DE CARBANIÓN-ENOLATOS ESTABLES

La acidez de un H aumenta en gran medida cuando el C al cual está unido es α hacia dos grupos de C=O: O=C—CH—C=O. La carga negativa en el C α, como un compuesto β-dicarbonilo, ahora está deslocalizada sobre dos grupos de C=O: $[O{=}C{=}C{=}C{=}O]^-$.

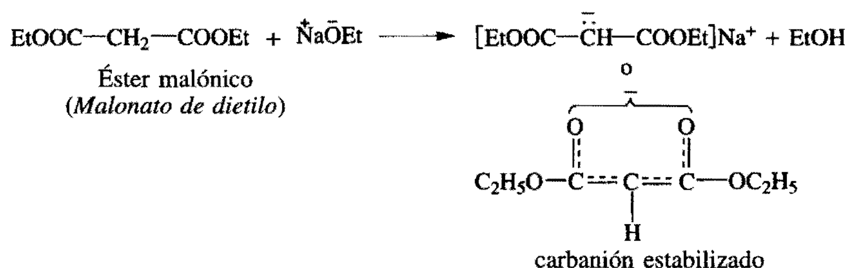
Problema 17.10 Compare la fuerza ácida relativa de la 2,4-pentanodiona, $CH_3COCH_2COCH_3$ (I); acetoacetato de etilo, $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (II); y el malonato de dietilo, $C_2H_5OOCCH_2COOC_2H_5$ (III). Explique sus respuestas. ◀

I > II > III. Los tres compuestos producen los carbaniones estabilizados por resonancia. Sin embargo, el COOEt tiene un O que dona electrones, unido al C carbonilo, el cual disminuye la estabilización de resonancia. Existen dos grupos COOEt en III y uno en II, mientras que el I solamente tiene grupos carbonilocetónicos.

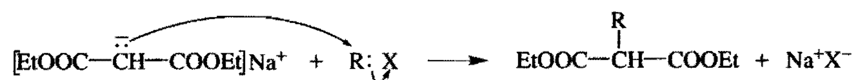
Los compuestos III y II son sustratos útiles para la síntesis de ácidos carboxílicos y cetonas, respectivamente.

SÍNTESIS DEL ÉSTER MALÓNICO EN ÁCIDOS ACÉTICOS R-SUSTITUIDOS, RCH_2COOH *O* R(R′) CHCOOH (R′ podría ser ≡R)

Paso 1 **Se forma un carbanión** con una base fuerte (con frecuencia, NaOEt en EtOH).



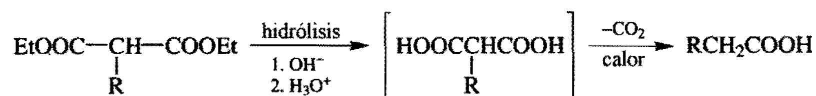
Paso 2 **El carbanión sufre alquilación** mediante reacciones de S_N2 con RX o ROT sin impedimento.

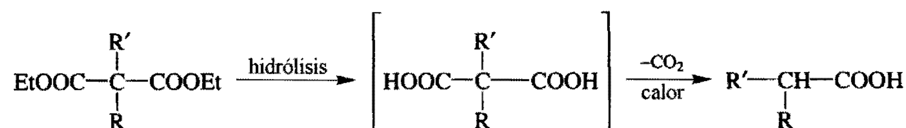


Para los ácidos dialquilacéticos, el segundo H del C α se reemplaza de manera similar con otro R de un grupo R′ diferente.

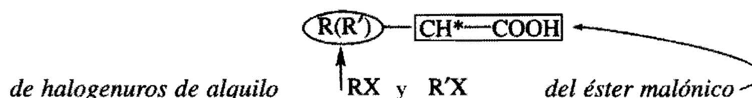


Paso 3 La **hidrólisis** del éster malónico sustituido da el ácido malónico, que sufre la **descarboxilación** (pérdida de CO_2) para formar un ácido acético sustituido.





Para un ácido carboxílico general, las partes se integran como sigue:

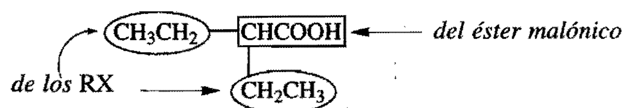


en donde H* reemplazó al COOEt.

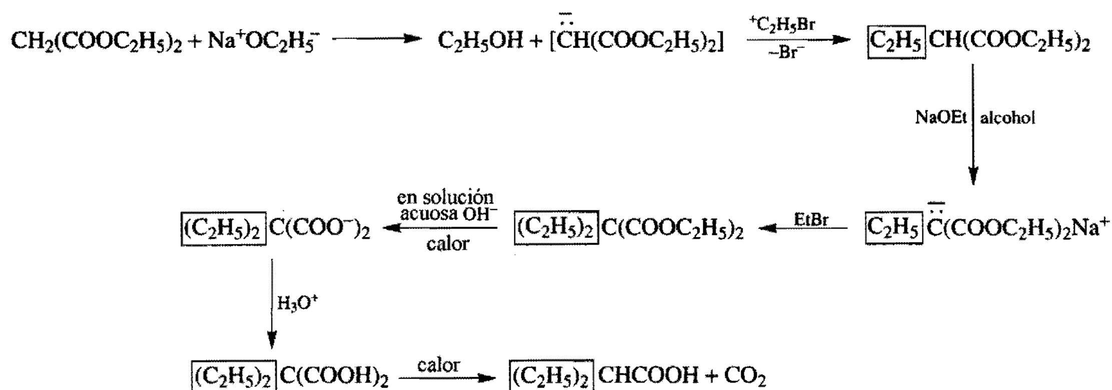
Problema 17.11 Utilice el éster malónico para preparar *a*) ácido 2-etilbutanoico, *b*) ácido 3-metilbutanoico, *c*) ácido 2-metilbutanoico, *d*) ácido trimetilacético. ◀

Los grupos alquilo unidos al C α se introducen a través de los halogenuros de alquilo.

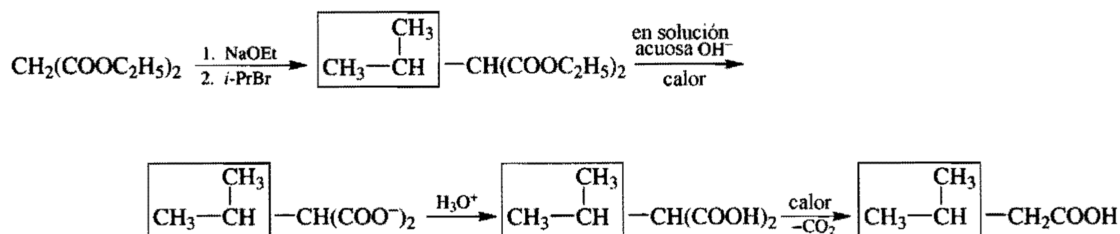
a) En el ácido 2-etilbutanoico



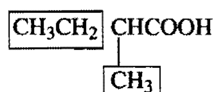
los R que están encerrados en un círculo son CH_2CH_3. Por consiguiente, cada H α se reemplaza de manera secuencial mediante un grupo etilo (R = R′ = Et), utilizando el CH_3CH_2Br.



b) Solamente se necesita el $(CH_3)_2CH—Br$ para una alquilación sencilla (*véase* el producto siguiente):



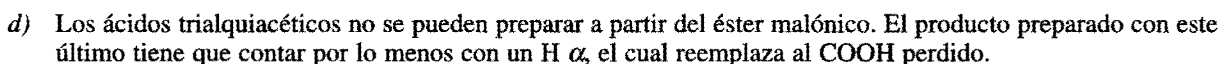
c) Para obtener



Primero se alquilata con CH_3CH_2Br y después con CH_3I. El R más grande se introduce primero para minimizar el impedimento estérico en el segundo paso de la alquilación.

$$CH_2(COOEt)_2 \xrightarrow[2.\ EtBr]{1.\ OEt^-} \boxed{CH_3CH_2}CH(COOEt)_2 \xrightarrow[2.\ CH_3I]{1.\ OEt^-} \boxed{CH_3CH_2}\underset{\boxed{CH_3}}{C}\text{—}(COOEt)_2$$

$$\xrightarrow{1.\ OH^-\ \ 2.\ H_3O^+,\ \text{calor}} \boxed{CH_3CH_2}\underset{\boxed{CH_3}}{CH}COOH$$



d) Los ácidos trialquiacéticos no se pueden preparar a partir del éster malónico. El producto preparado con este último tiene que contar por lo menos con un H α, el cual reemplaza al COOH perdido.

Problema 17.12 Utilice $CH_3CH_2CH_2OH$ y $H_2C(COOC_2H_5)_2$ como los únicos reactivos orgánicos para sintetizar la valeramida, $CH_3CH_2CH_2CH_2CONH_2$. ◀

Dado que el ácido valérico es el ácido *n*-propilacético,

$$\boxed{CH_3CH_2CH_2}\text{—}CH_2COOH$$



el $CH_3CH_2CH_2Br$ se utiliza para alquilatar el éster malónico.

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{PBr_3} CH_3CH_2CH_2\text{—}Br$$

$$H_2C(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ EtOH]{1.\ NaOEt} [:\bar{C}H(COOC_2H_5)_2]$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2CH_2\text{—}CH(COOC_2H_5)_2 \quad (\textit{enlace formado}) \xrightarrow{1.\ OH^-\ \ 2.\ H_3O^+,\ \Delta} CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3(CH_2)_3COCl \xrightarrow{NH_3} CH_3(CH_2)_3CONH_2$$



SÍNTESIS DEL ÉSTER ACETOACÉTICO (EAA)

1. Formación del carbanión

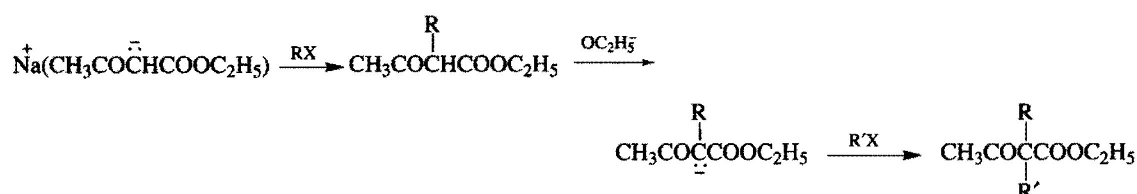
El éster acetoacético es ácido ($pK_a = 10.2$) y forma un carbanión estabilizado por resonancia, cuya carga negativa está deslocalizada sobre un C y dos O.

$$CH_3\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}\underset{H}{\overset{H}{C}}\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}OC_2H_5 + \overset{+}{Na}\overset{-}{O}C_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_5OH + \overset{+}{Na}\left[CH_3\text{—}\overset{O}{\overset{\vdots}{C}}\text{==}\underset{H}{C}\text{==}\overset{O}{\overset{\vdots}{C}}\text{—}OC_2H_5\right]^-$$



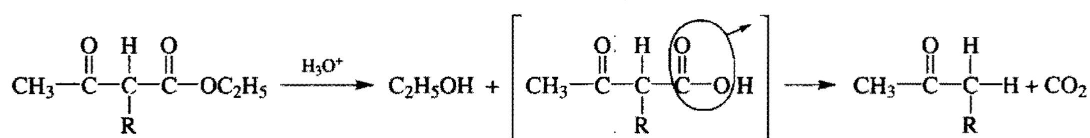
2. Alquilación

Como con el éster malónico (problema 17.11) en el éster acetoacético se pueden introducir uno o dos R.

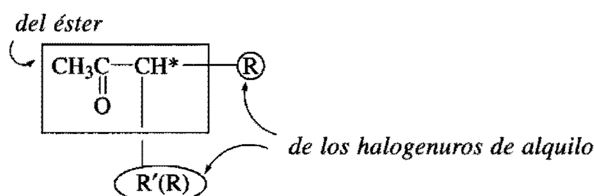


3. Hidrólisis y descarboxilación

El *ácido o la base diluidos* hidrolizan al grupo $COOC_2H_5$ y forman los ácidos acetoacéticos que se descarboxilan a metilcetonas.



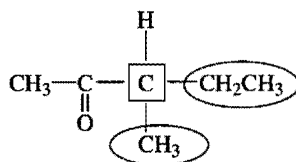
Esta secuencia de pasos se puede usar para sintetizar metilcetonas. Para una metilcetona general, las partes se unen como sigue:



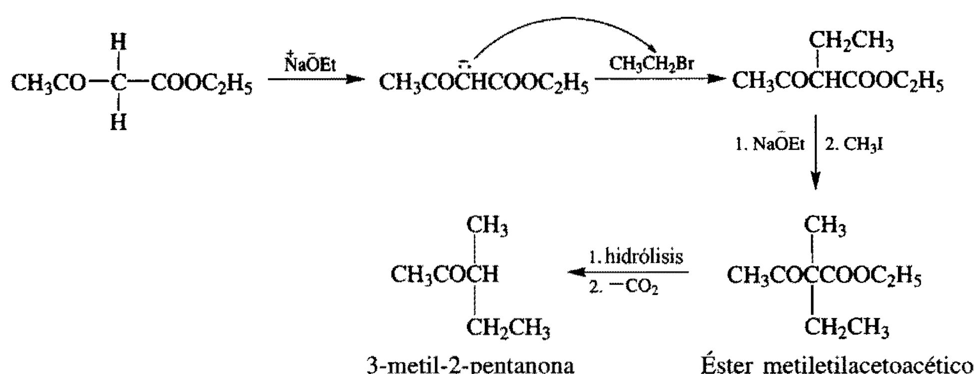
El H* reemplazó al COOEt.

Problema 17.13 Prepare 3-metil-2-pentanona a partir del éster acetoacético. ◀

En el producto

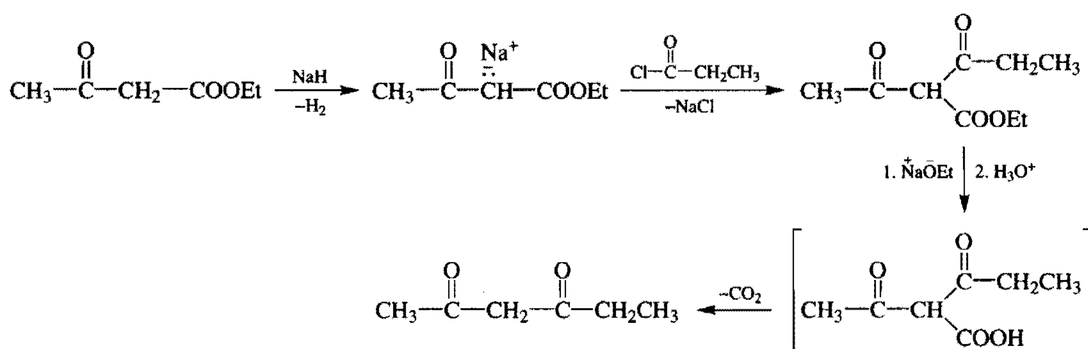


los grupos $—CH_3$ y $—CH_2CH_3$, unidos al $\boxed{C}$, se introducen por alquilación del carbanión del éster acetoacético con los halogenuros de alquilo apropiados; en este caso, utilice $BrCH_2CH_3$ y después, CH_3I.

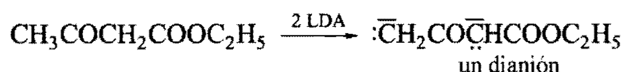


Problema 17.14 Utilice la síntesis del EAA (éster acetoacético) para prepara la β-dicetona 2,4-hexanodiona, $CH_3COCH_2COCH_2CH_3$. ◀

El grupo unido al C α del EAA es el $COCH_2CH_3$; este grupo acilo se introduce con el CH_3CH_2COCl. Debido a que los halogenuros de acilo reaccionan con etanol, se utilizan solventes apróticos. El carbanión se prepara con el :H^- a partir del NaH.



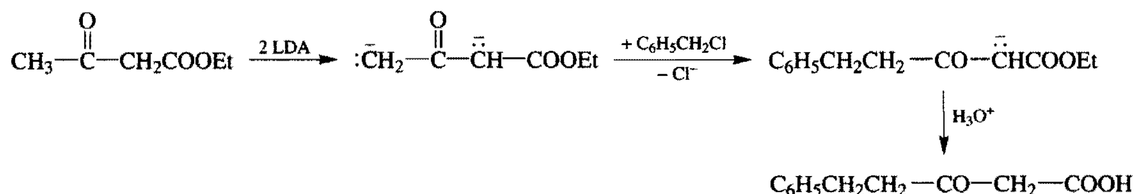
El éster acetoacético se convierte a un **dianión** mediante dos moles de una base muy fuerte.



Cuando se trata con una mol de RX primario, el carbanión terminal más básico es el que se alquilata y no el carbanión interior menos básico. El carbanión-enolato que queda se puede protonar.

Problema 17.15 Diseñe un proceso de síntesis para el $C_6H_5CH_2CH_2COCH_2COOH$ a partir del éster acetoacético. ◀

Como el grupo terminal metilo del éster acetoacético se alquilata, su dianión reacciona con el $C_6H_5CH_2Cl$.



17.4 ADICIÓN NUCLEOFÍLICA A COMPUESTOS CARBONILOS CONJUGADOS: ADICIÓN 3,4- DE MICHAEL

Los compuestos carbonilo α, β-insaturados agregan nucleófilos al C β, dejando una carga – en el C α. Este producto intermedio es un carbanión-enolato estable. Estas **adiciones 3,4- de Michael** compiten con la adición al grupo carbonilo (adición 1,2-; sección 15.4).

$$C_6H_5\overset{\beta}{C}H{=}\overset{\alpha}{C}H\underset{\underset{O}{\|}}{C}C_6H_5 \xrightarrow{CN^-} \left[C_6H_5\underset{\underset{CN}{|}}{C}H{-}CH{=}\underset{\underset{O^-}{|}}{C}C_6H_5 \longleftrightarrow C_6H_5\underset{\underset{CN}{|}}{C}H{-}\ddot{C}H^{-}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}C_6H_5\right]$$

$$\xrightarrow{HCN} C_6H_5\underset{\underset{:CN}{|}}{C}H{-}CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}C_6H_5 + CN^-$$

Producto de la adición de Michael

$$C_6H_5CH{=}CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}C_6H_5 + \begin{cases} \underset{\textit{más covalente}}{PhMgBr} \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ \text{éter}} \underset{\text{principal}}{C_6H_5\overset{\overset{Ph}{|}}{C}HCH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}C_6H_5} + \underset{\text{traza}}{C_6H_5{-}CH{=}CH{-}\overset{\overset{Ph}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}C_6H_5} \\ \underset{\textit{más iónico}}{PhLi} \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ \text{éter}} \underset{\text{producto menor 3,4-}}{C_6H_5\overset{\overset{Ph}{|}}{C}HCH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}C_6H_5} + \underset{\text{producto principal 1,2-}}{C_6H_5{-}CH{=}CH{-}\overset{\overset{Ph}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}C_6H_5} \end{cases}$$

Los carbanión-enolatos estables también pueden servir como el nucleófilo.

Problema 17.16 *a*) Muestre la adición nucleofílica del carbanión malonato a la metilvinil cetona y la formación del producto ceto final. *b*) Muestre cómo se puede convertir este producto a un δ-cetoácido. ◄

a)

$$CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH{=}CH_2 + {:}\bar{C}H(COOR)_2 \longrightarrow CH_3{-}\overset{\overset{^-O}{|}}{C}{=}CHCH_2{-}CH(COOR)_2$$

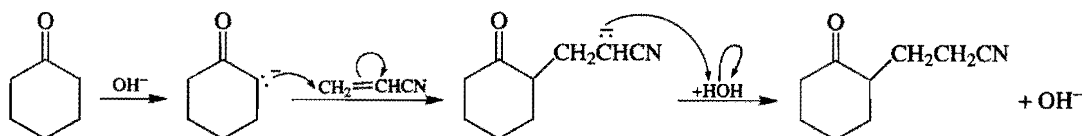
$$\xrightarrow{HOEt} \left[\underset{\text{enol}}{CH_3{-}\overset{\overset{OH}{|}}{C}{=}CH{-}CH_2{-}CH(COOR)_2}\right] \longrightarrow \underset{\text{ceto}}{CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_2CH_2{-}CH(COOR)_2}$$

b)

$$CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_2CH_2{-}CH(COOR)_2 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaOH} \left[CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_2CH_2{-}CH(COOH)_2\right] \xrightarrow{-CO_2} CH_3\overset{\delta}{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2CH_2COOH$$

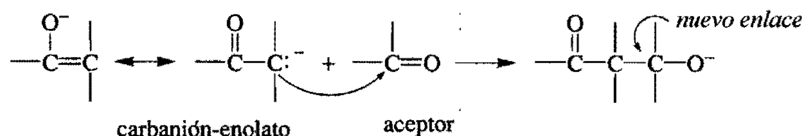
Ácido 5-oxohexanoico

Problema 17.17 La **cianoetilación** es el reemplazo de un H α ácido de un compuesto carbonílico por un grupo —CH_2CH_2CN, utilizando acrilonitrilo (CH_2=CHCN) y una base. Ilustre la explicación con la ciclohexanona.◀



17.5 CONDENSACIONES

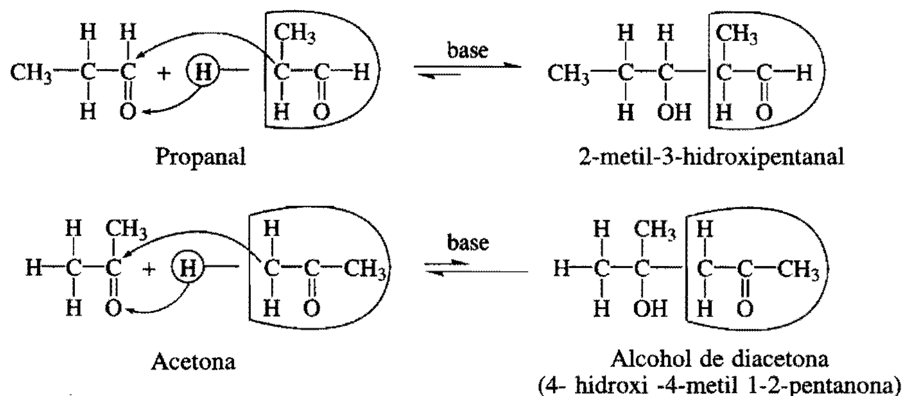
Una reacción de condensación lleva a obtener un producto con un nuevo enlace C—C. Con mucha frecuencia, el nuevo enlace es el resultado de la adición nucleofílica de un carbanión-enolato razonablemente estable, al grupo C=O (aceptor) de un aldehído; menos frecuente es que el grupo C=O pertenezca a una cetona o a un derivado ácido. Otro aceptor es el grupo C≡N de un nitrilo.



CONDENSACIÓN ALDÓLICA

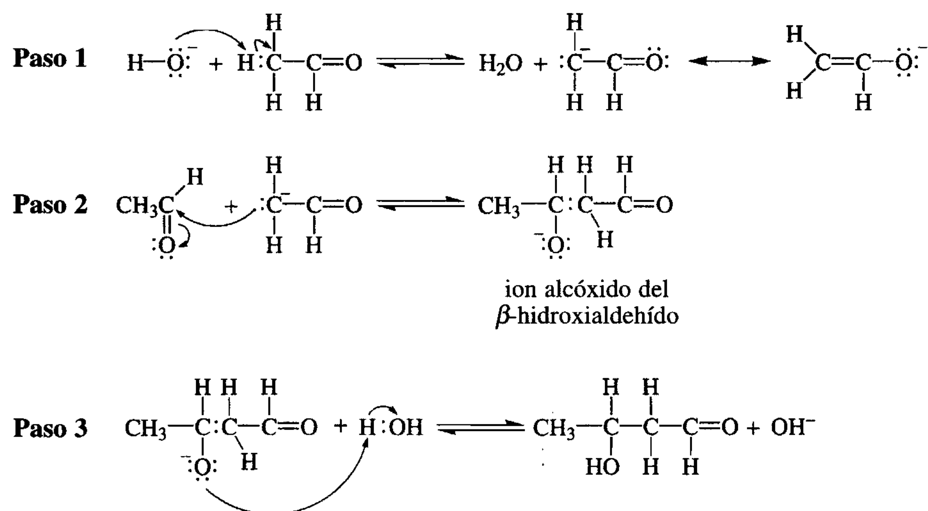
La adición del carbanión-enolato nucleofílico, usualmente de un aldehído, al grupo C=O de *su compuesto padre* se llama **condensación aldólica**. El producto es un compuesto β-hidroxicarbonílico. En una **condensación aldólica mixta**, el carbanión-enolato de un aldehído o cetona se agrega al grupo C=O de una molécula diferente a su padre. El diagrama general de condensación que se describe en la figura anterior se denomina **condensación de tipo aldólico**. Como el C –y no el O– es el sitio más reactivo en el híbrido, la estructura contribuyente del enolato suele omitirse cuando se escriben las ecuaciones para estas reacciones. Esto se hace aunque el enolato es más estable y hace la contribución principal.

Reacciones netas

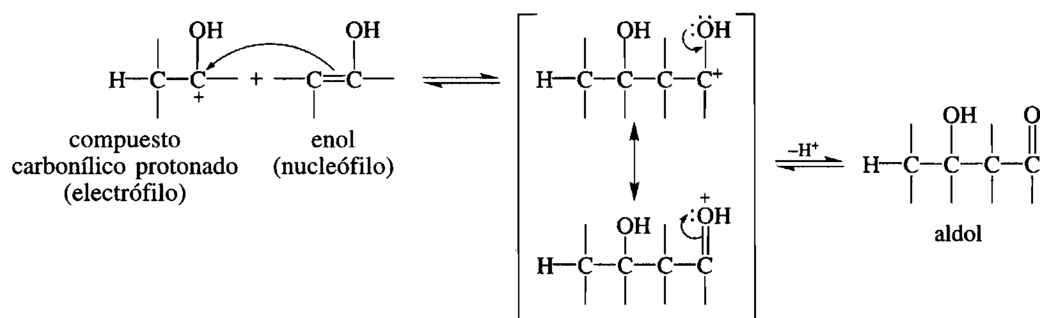


Las condensaciones aldólicas son reversibles y, con las cetonas, el equilibrio desfavorece el producto de la condensación. Para efectuar condensación de cetonas, el producto se aisla continuamente del catalizador básico. Los compuestos β-hidroxicarbonílicos se deshidratan con rapidez para dar los compuestos α,β-carbonílicos insaturados. Con el Ar o con el carbón β, solamente se aísla el producto deshidratado.

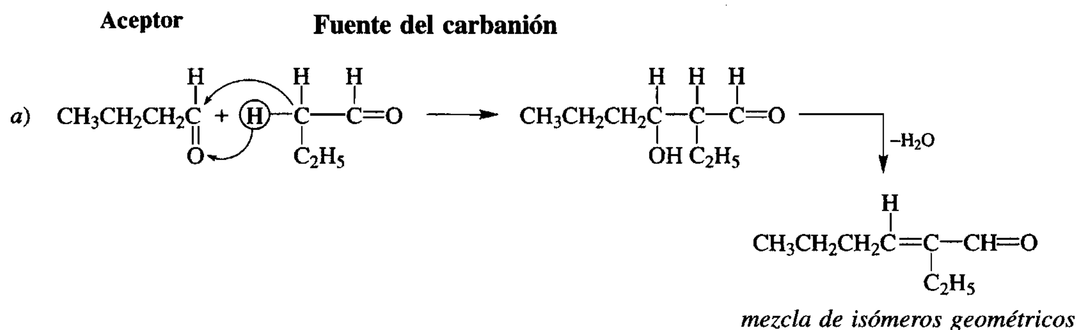
Problema 17.18 Sugiera un mecanismo para la condensación de aldol de un acetaldehído, catalizada con OH^-. ◀



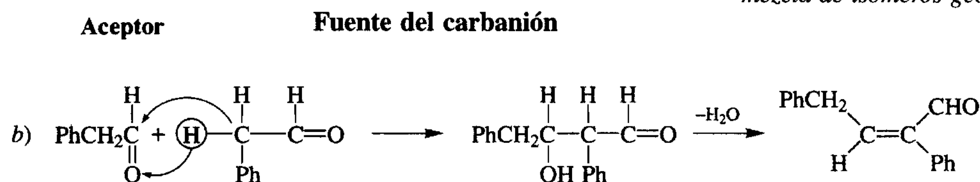
Problema 17.19 Aldehídos y cetonas también sufren condensaciones aldólicas catalizadas con ácido. Diseñe un mecanismo para esta reacción en donde un enol sea un producto intermedio. ◀



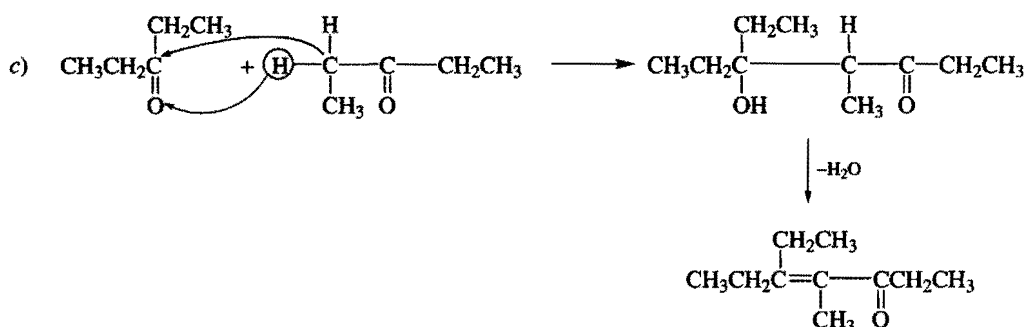
Problema 17.20 Escriba las fórmulas estructurales para los compuestos β-hidroxicarbonílicos y los productos de su deshidratación formados por las condensaciones aldólicas de: *a*) butanal, *b*) fenilacetaldehído, *c*) cetona de dietilo, *d*) ciclohexanona, *e*) benzaldehído. ◀



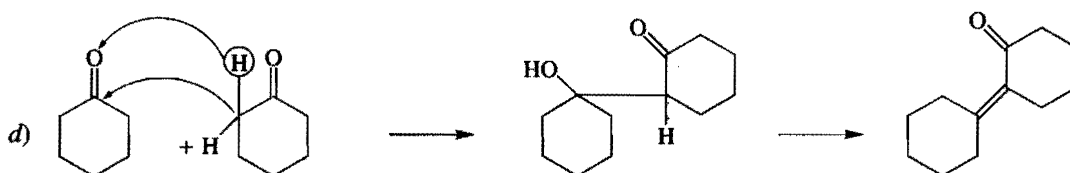
Aceptor **Fuente del carbanión**



c)



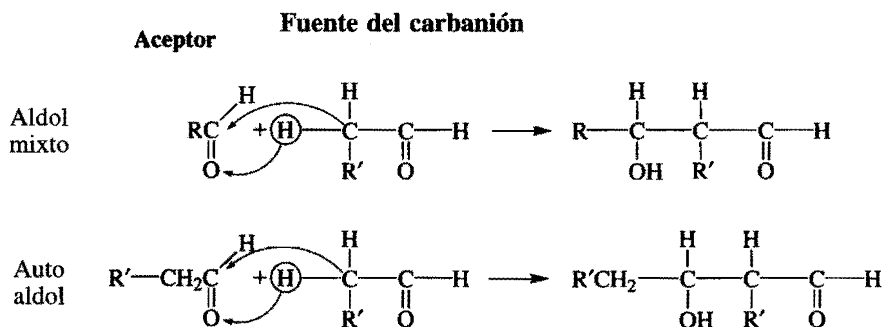
d)



e) No hay ninguna condensación aldólica porque el C_6H_5CHO no tiene ningún H α. Las condensaciones aldólicas requieren de NaOH diluido a temperatura ambiente. Con el NaOH concentrado a más altas temperaturas, el C_6H_5CHO sufre la reacción de Cannizzaro (problema 15.18).

Problema 17.21 Las condensaciones aldólicas mixtas son útiles si *a)* uno de los dos aldehídos no tiene ningún H α, *b)* una cetona simétrica reacciona con el RCHO. Explique e ilustre esta condición. ◀

a) El aldehído sin H α, por ejemplo, el H_2CO y el C_6H_5CHO, sólo puede aceptar un carbanión de modo que únicamente es posible lograr dos productos.



Para obtener buenos rendimientos del producto aldol mixto, el aldehído con el H α se debe agregar lentamente a una gran cantidad del aldehído que no tiene H α.

b) Las cetonas son pobres aceptores de carbanión pero son fuente de los mismos. Con cetonas simétricas y un grupo RCHO que tenga un H α, se pueden formar dos productos: 1) el auto aldol del RCHO y 2) el aldol mixto. Si el RCHO no tiene un H α, solamente resulta el aldol mixto. Como en el literal *a)*, la secuencia correcta de adición puede dar un buen rendimiento de los productos aldólicos mixtos.

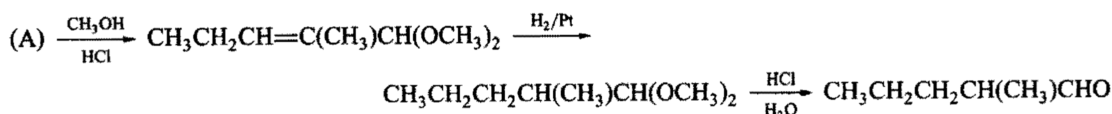
Problema 17.22 Muestre cómo se forman los siguientes compuestos a partir del CH_3CH_2CHO. No repita la síntesis de ningún compuesto que sea necesaria para realizar las demás síntesis.

a) $CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)CHO$ *b)* $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CHO$ *c)* $CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)CH_2OH$
d) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2OH$ *e)* $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ *f)* $CH_3CH_2CH(OH)CH(CH_3)COOH$ ◀

Todos los productos tienen seis C, lo que representa el doble de C del CH_3CH_2CHO. Esto sugiere una condensación aldólica como el primer paso.



b) El grupo —CHO se puede proteger por la formación del acetal para evitar su reducción cuando se reduce el C═C de (A).

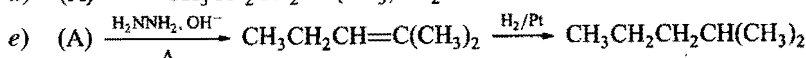


(Existen catalizadores específicos que permiten la reducción solamente del C═C.)

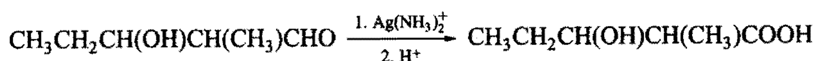
c) El $NaBH_4$ reduce selectivamente al CHO.





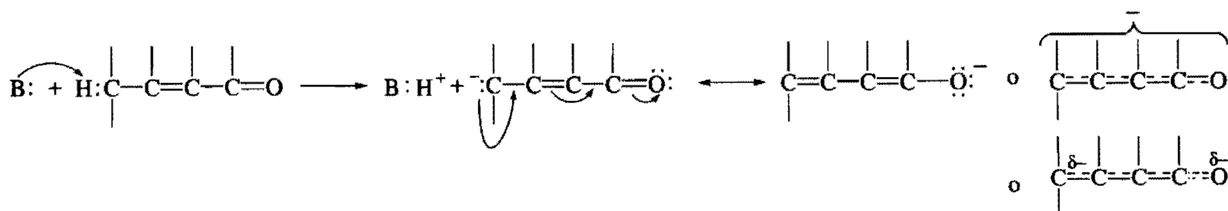


f) El reactivo de Tollens, $Ag(NH_3)_2^+$, es un oxidante específico para la reacción CHO ⟶ COOH.

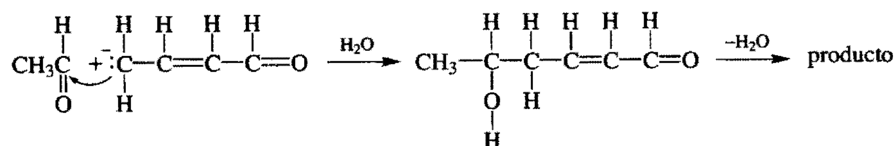


Problema 17.23 El crotonaldehído ($\overset{\gamma}{C}H_3\overset{\beta}{C}H{=}\overset{\alpha}{C}HCH{=}O$) sufre una condensación aldólica con el acetaldehído para formar el aldehído sórbico (CH₃CH═CH—CH═CH—CH═O). Explique la reactividad y la acidez del H γ. ◀

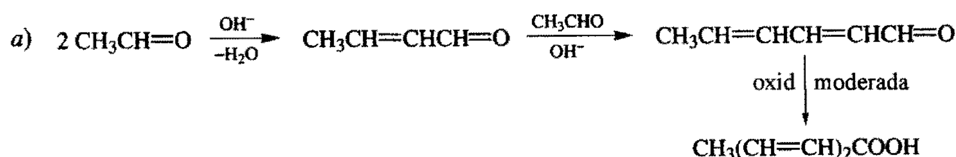
El crotonaldehído tiene el C═C conjugado con el C═O. Al retirar el H γ por parte de la base, la carga − en el C se deslocaliza al O.



El carbanión nucleofílico se agrega al grupo carbonilo del acetaldehído.



Problema 17.24 Utilice las condensaciones aldólicas para sintetizar los siguientes compuestos útiles a partir de compuestos económicos y fácilmente disponibles: *a*) el ácido sórbico, CH₃CH═CH—CH═CH—COOH como preservante de alimentos; *b*) 2-etil-1-hexanol; *c*) 2-etil-1,3-hexanodiol, un repelente contra insectos; *d*) el pentaeritritol humectante, $C(CH_2OH)_4$. ◀



b) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{calor}]{Cu} CH_3CH_2CH_2CH{=}O \xrightarrow{OH^-} CH_3CH_2CH_2CH(OH){-}CH(C_2H_5)CH{=}O \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH_2CH_2CH{=}C(C_2H_5){-}CH{=}O \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3CH_2CH_2CH_2{-}CH(C_2H_5){-}CH_2OH$

c) Como en *b*) para

$$CH_3CH_2CH_2CH(OH){-}CH(C_2H_5){-}CH{=}O \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3CH_2CH_2CH(OH){-}CH(C_2H_5){-}CH_2OH$$

d) Una mol de CH_3CHO sufre la condensación aldólica con tres moles de H_2CO. Una cuarta mol de H_2CO reacciona, entonces, con el producto por medio de una reacción de Cannizzaro cruzada.

$$O{=}CH_2 + H{-}C(H)(H){-}CH{=}O \;(+\,2\,H_2C{=}O) \xrightarrow{Ca(OH)_2} HOCH_2{-}C(CH_2OH)_2{-}CH{=}O \xrightarrow[OH^-]{CH_2{=}O} HOCH_2{-}C(CH_2OH)_2{-}CH_2OH + HCO^-\ (\text{C}{=}O)$$

Problema 17.25 ¿Cuáles de los siguientes alcanos se pueden sintetizar a partir de la auto condensación aldólica de un aldehído [*véase* el problema 17.24 *a*)] o una cetona simétrica? *a*) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$, *b*) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$, *c*) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_3$, *d*) $(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_3$, *e*) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, *f*) $(CH_3CH_2)_2CHCH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$. ◀

La fórmula general del producto aldólico a partir del RR′CHCHO es

$$R{-}\boxed{CH(R'){-}C(H)(OH)\downarrow{-}C(R')(R){-}CHO}$$

La flecha señala el enlace que se forma; el C α y el enlace C=O están dentro del rectángulo. El alcano es

$$R{-}\boxed{CH(R')CH_2\downarrow{-}C(R)(R'){-}CH_3}$$

En esta secuencia de cuatro carbonos siempre existe un grupo CH_3 terminal. A partir del RR′CHCOCHRR′, los productos son:

$$RCH(R'){-}C(OH)(CHRR')\downarrow{-}C(R)(R'){-}C(=O){-}C(R')HR \longrightarrow RCH(R'){-}CH(CHRR')\downarrow{-}C(R)(R')CH_2CH(R')R$$

Cada mitad tiene que contar con la misma estructura de C. Observe que R y/o R′ también pueden ser Ar o H. El alcano siempre tiene que contar con un número par de C (dos veces el número de C del compuesto carbonílico).

a) No. Hay un número impar de C en el alcano.

b) $CH_3CH_2\boxed{CH_2CH_2 \downarrow CH(CH_2CH_3)CH_3}$

Sí. La secuencia de cuatro carbonos tiene un grupo CH_3 terminal y cada mitad tiene la misma secuencia de C. Se utiliza RR′CHCHO, en donde R = H y R′ = CH_2CH_3.

$$CH_3CH_2CH_2CHO \xrightarrow{OH^-} CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH(CH_2CH_3)CHO \longrightarrow \text{alcano}$$

c) $CH_3—CH(CH_3) \downarrow CH_2CH_2CH_3$

Sí. Cada mitad tiene la misma estructura de C. Se necesita una cetona; R = R′ = H.

$$(CH_3)_2C{=}O \xrightarrow{OH^-} (CH_3)_2C(OH)—CH_2C(=O)—CH_3 \longrightarrow \text{alcano}$$

d) $CH_3—\boxed{C(CH_3)(H)—CH_2—C(CH_3)_2—CH_3}$

Sí. Se utiliza el RR′CHCHO, en donde R = R′ = CH_3.

$$(CH_3)_2CHCHO \xrightarrow{OH^-} CH_3—C(CH_3)(H)—C(H)(HO)—C(CH_3)_2—CHO \longrightarrow \text{alcano}$$

e) $CH_3—CH(CH_3)—CH_2 \downarrow CH_2CH_2CH_2CH_3$

No. El enlace formado no es parte de una secuencia de cuatro carbonos con un CH_3 terminal y las dos mitades no tienen la misma estructura de C; una mitad es ramificada, mientras que la otra no.

$$CH_3CH_2C(H)(CH_2CH_3)—C(H)(CH_3)—CH_2CH_2CH_3$$

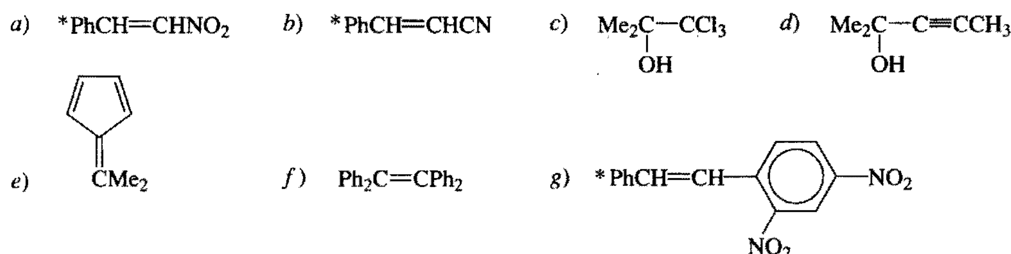
Sí. Cada mitad tiene la misma estructura de C (cinco C en cada fila). Por consiguiente, se utiliza una cetona simétrica con cinco C en una fila (R = H, R′ = CH_3).

f) $$CH_3CH_2C(=O)CH_2CH_3 \xrightarrow{OH^-} CH_3CH_2C(OH)(CH_2CH_3)—C(H)(CH_3)—C(=O)—CH_2CH_3 \longrightarrow \text{alcano}$$

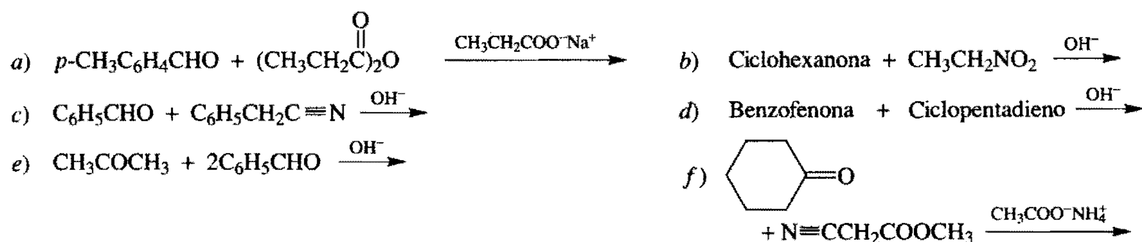
Problema 17.26 Dé las fórmulas estructurales para los productos de las condensaciones aldólicas indicadas en la tabla 17-2. *Véase* la tabla 17-1, *a*) hasta *g*) para ver los carbaniones de estas condensaciones. ◀

Tabla 17-2

	a)	*b*)	*c*)	*d*)	*e*)	*f*)	*g*)
Aceptor	PhCHO	PhCHO	Me_2CO	Me_2CO	Me_2CO	Ph_2CO	PhCHO
Base	OH^-	OH^-	OH^-	NH_2^-	OH^-	NH_2^-	NHR_2
Fuente del carbanión	$CH_3\overset{+}{N}(O^-)=O$	$CH_3C\equiv N$	$CHCl_3$	$CH_3C\equiv CH$	ciclopentadieno (H H)	Ph_2CH_2	$CH_3-C_6H_3(NO_2)-NO_2$

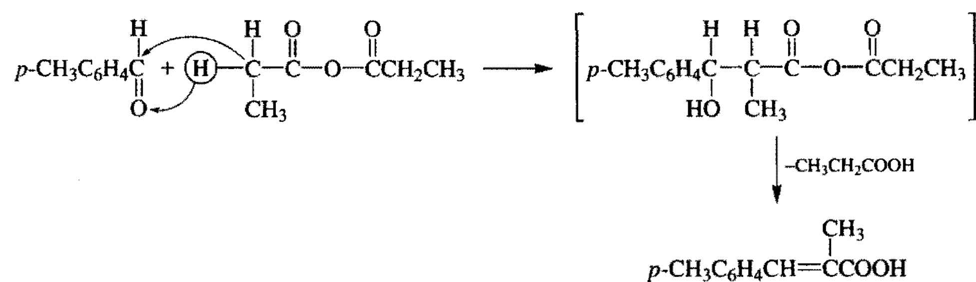


Problema 17.27 Dé las estructuras de los productos a partir de las siguientes condensaciones:

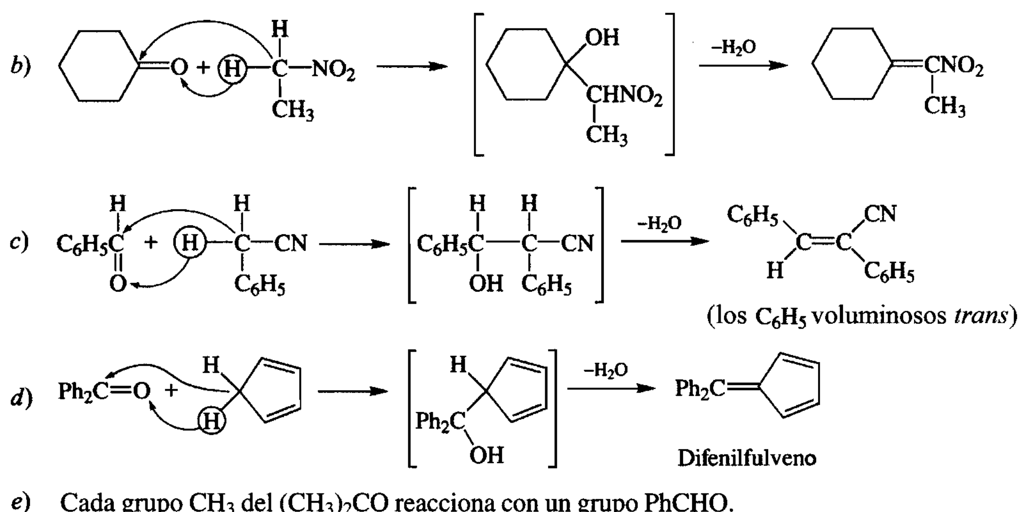


◀

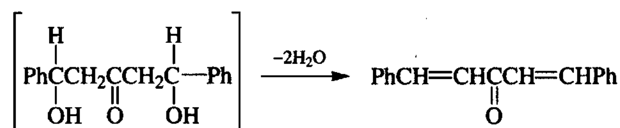
a) Esta es una **condensación de Perkin**



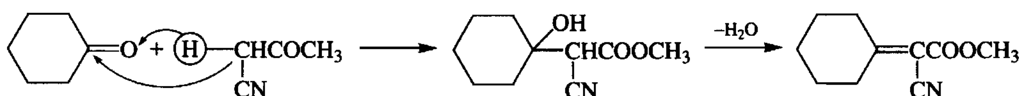
* El producto *trans* más estable.



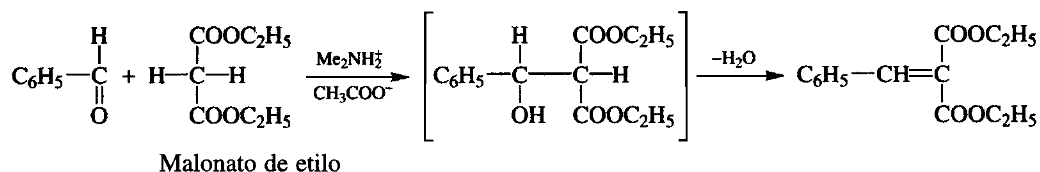
e) Cada grupo CH_3 del $(CH_3)_2CO$ reacciona con un grupo PhCHO.



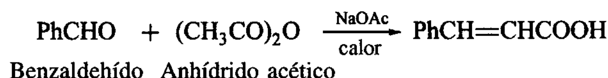
f) Esta es una **reacción de Cope**.



Problema 17.28 En la **reacción de Knoevenagel**, los aldehídos o las cetonas se condensan con compuestos que tienen un grupo CH_2 reactivo entre dos grupos C=O. *Ambos* cocatalizadores son una base débil ($RCOO^-$) *y* un ácido débil ($R_2NH_2^+$). Establezca la reacción entre el $C_6H_5CH{=}O$ y el $H_2C(COOEt)_2$. ◀

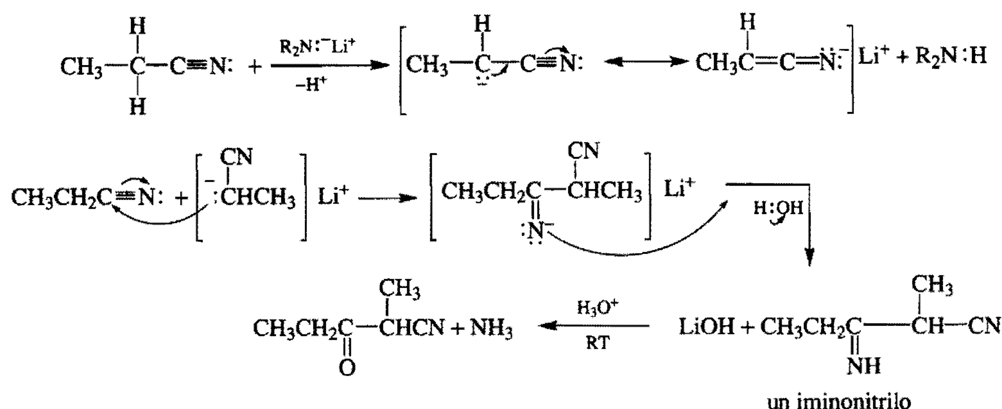


Problema 17.29 Prepare el ácido *trans*-cinámico, $C_6H_5CH{=}CHCOOH$, mediante una condensación de Perkin [problema 17.27 *a*)], ◀



La deshidratación del β-hidroxiéster ocurre durante la formación porque el enlace C=C resultante está conjugado con el Ph.

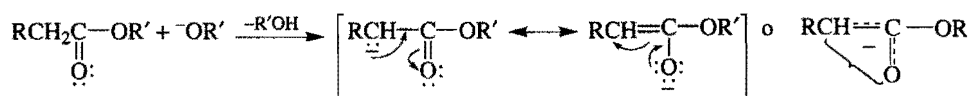
Problema 17.30 El C del grupo —C≡N es un sitio electrófilo capaz de ser atacado por un carbanión. Muestre la manera en que nitrilos como el $CH_3CH_2C{\equiv}N$ sufren una condensación de tipo aldólico (**reacción de Thorpe**) con bases que tengan impedimento. ◀



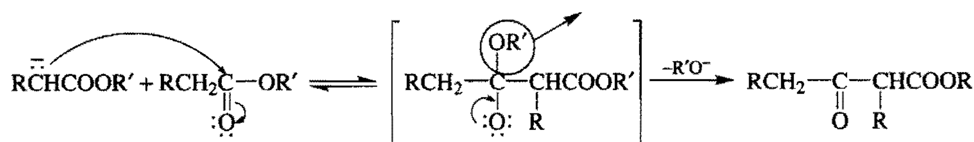
CONDENSACIÓN DE CLAISEN: ACILACIÓN DE CARBANIÓN-ENOLATOS

En una condensación de Claisen, el carbanión-enolato de un éster se agrega al grupo C═O de su éster padre. A la adición le sigue la pérdida del grupo OR del éster, para dar un β-cetoéster. En una **condensación de Claisen mixta**, el carbanión-enolato se agrega al grupo C═O de una molécula diferente de aquella que es su padre.

Paso 1 Formación de un α-carbanión estabilizado.

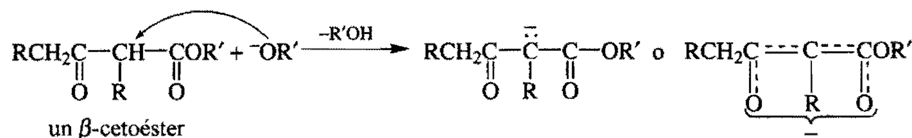


Paso 2 Ataque nucleofílico por parte del α-carbanión sobre el C═O del éster y desplazamiento del grupo $^{-}$OR′.

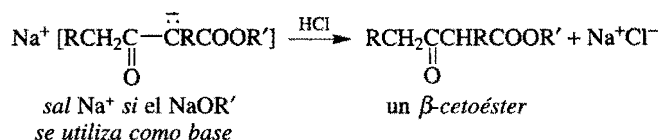


Este paso recuerda el de una transacilación (sección 16.6).

Paso 3 El único paso irreversible completa la reacción al formar un carbanión estable en donde la carga negativa queda deslocalizada hacia ambos O.



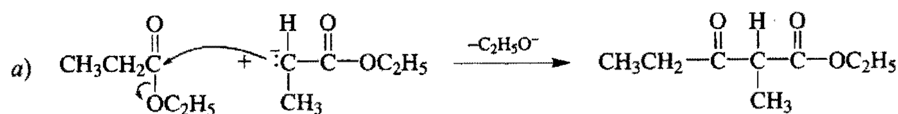
Luego se agrega el ácido para neutralizar la sal del carbanión.

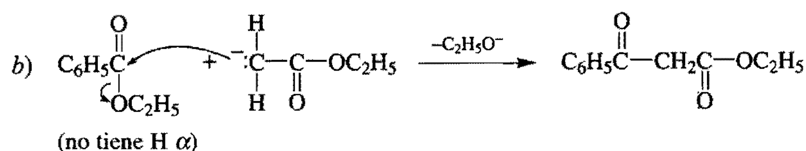


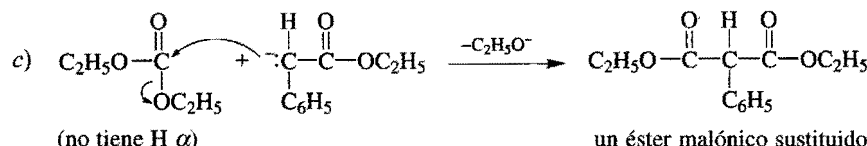
Problema 17.31 Escriba las fórmulas estructurales para los productos a partir de la reacción de $C_2H_5O^-Na^+$ con los siguientes ésteres:

a) $CH_3CH_2COOC_2H_5$ *b*) $C_6H_5COOC_2H_5 + CH_3COOC_2H_5$
c) $C_6H_5CH_2COOC_2H_5 + O{=}C(OC_2H_5)_2$ ◄

En estas condensaciones de Claisen, el $^-OC_2H_5$ se desplaza del grupo $COOC_2H_5$ mediante el α-carbanión formado a partir de otra molécula de éster. Las condensaciones de Claisen mixtas son factibles sólo si uno de los ésteres no tiene ningún H α.

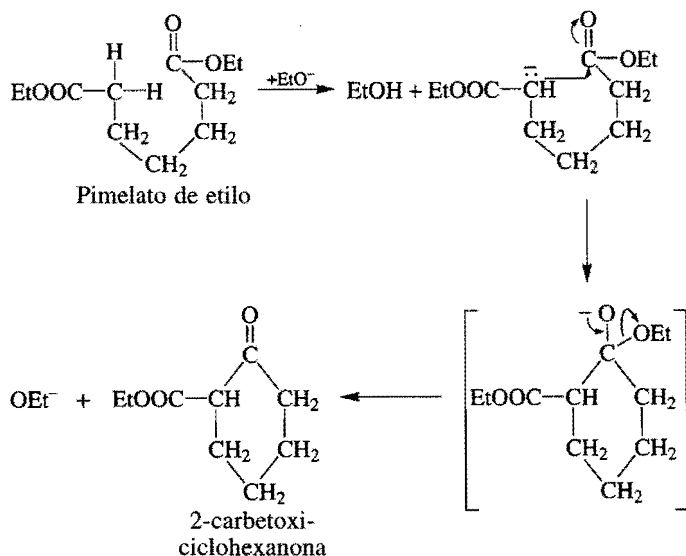






Problema 17.32 El pimelato de etilo, $C_2H_5OOC(CH_2)_5COOC_2H_5$, reacciona con el $C_2H_5O^-Na^+$ (**condensación de Dieckmann**) para formar un cetoéster cíclico, $C_9H_{14}O_3$. Suministre un mecanismo para su formación y compare los rendimientos en el etanol y el éter como solventes. ◄

Si tiene:



La reacción neta es $C_2H_5OOC(CH_2)_5COOC_2H_5 \longrightarrow$ producto + HOC_2H_5.

Como la reacción es reversible, los rendimientos son mayores en el éter que en el alcohol porque en este último el alcohol es un producto (principio de Le Chatelier).

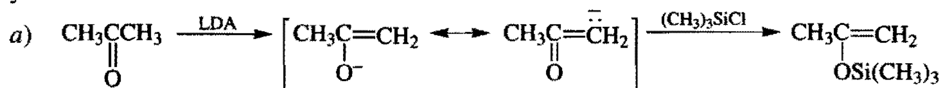
Las ciclizaciones intramoleculares de Claisen ocurren con el adipato de etilo y el pimelato porque se forman anillos con cinco y seis miembros.

Problemas complementarios

Problema 17.33 Explique el hecho de que el tricianometano, $(CN)_3CH$, es un ácido fuerte ($K_a = 1$). ◀

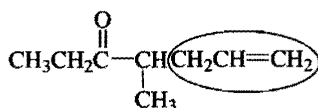
La base conjugada, $(CN)_3C:^-$, es extremadamente débil porque su carga negativa está deslocalizada, por el enlace π extendido, al N de cada grupo CN. Por esa razón, el ácido es fuerte.

Problema 17.34 La acetona reacciona con LDA en THF, y después con el cloruro de trimetilsililo, $(CH_3)_3SiCl$, a –78 °C, para dar un **enolsilano**. *a)* Dé las ecuaciones para las reacciones. *b)* ¿Por qué ocurre la sililación con el O y no con el C? ◀

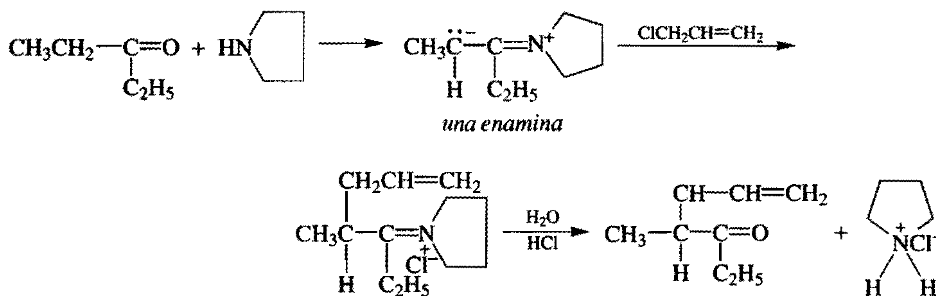
a) 

b) El enlace O—Si es mucho más fuerte que el enlace C—Si debido al enlace π *p-d* entre los átomos de O (*p*) y de Si (*d*).

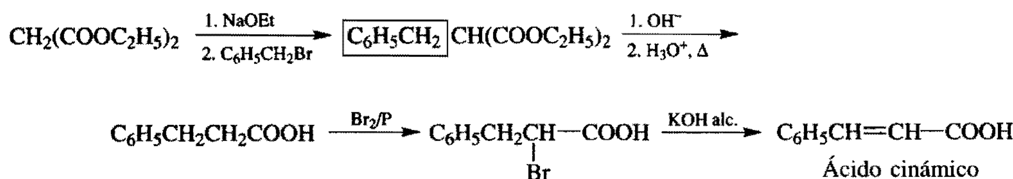
Problema 17.35 Prepare 4-metil-1-hepten-5-ona a partir del $(CH_3CH_2)_2C{=}O$ y otros compuestos necesarios. El ◀



tiene un grupo alilo sustituido en el C α de la dietil cetona. Esta sustitución se logra mejor a través de la reacción de la enamina.



Problema 17.36 Prepare el ácido 3-fenilpropenoico a partir del éster malónico y el $C_6H_5CH_2Br$. ◀

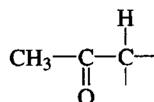


Problema 17.37 ¿Pueden prepararse las siguientes cetonas mediante la síntesis del éster acetoacético? Explique. *a)* $CH_3COCH_2C_6H_5$, *b)* $CH_3COCH_2C(CH_3)_3$. ◀

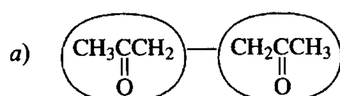
a) No. El C_6H_5Br es aromático y no reacciona en un desplazamiento S_N2. *b)* No. El $BrC(CH_3)_3$ es un bromuro terciario que sufre reacción de eliminación y no de sustitución.

Problema 17.38 Utilice el éster acetoacético (EAA) y cualquier halogenuro o dialogenuro de alquilo que sea necesario para preparar: *a*) $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$, *b*) ciclobutilmetil cetona, *c*) $CH_3COCH_2CH_2CH_2COCH_3$, y *d*) 1,3-diacetil-ciclopentano. ◀

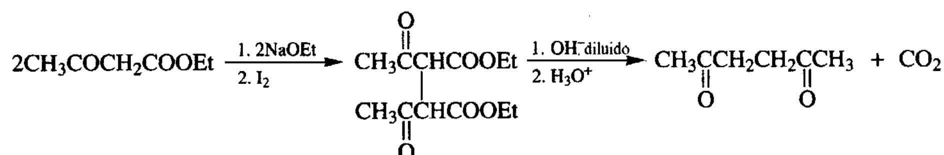
La parte de todos estos compuestos que procede del EAA es el

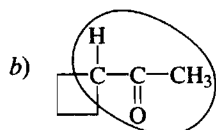


Encierre en un círculo la parte en mención y obtendrá el resto de la molécula procedente del halogenuro(s) de alquilo.

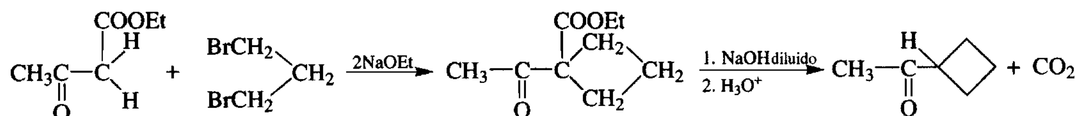
a) 

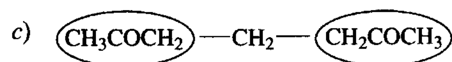
Enlace dos moléculas de EAA al grupo CH_2 ácido de cada NaOEt y I_2.



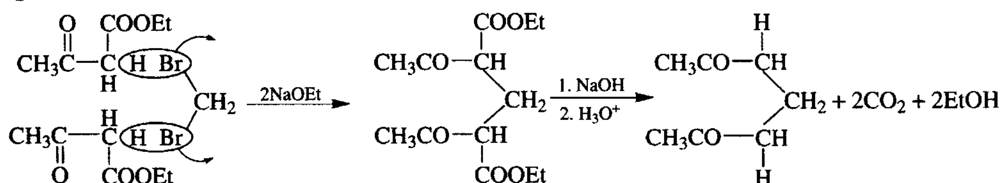
b) 

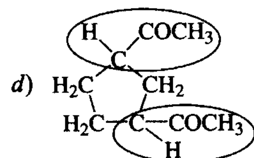
Se necesitan tres C en el compuesto halógeno y que los dos C terminales estén unidos al grupo CH_2 ácido del EAA. El halogenuro es el $BrCH_2CH_2CH_2Br$.



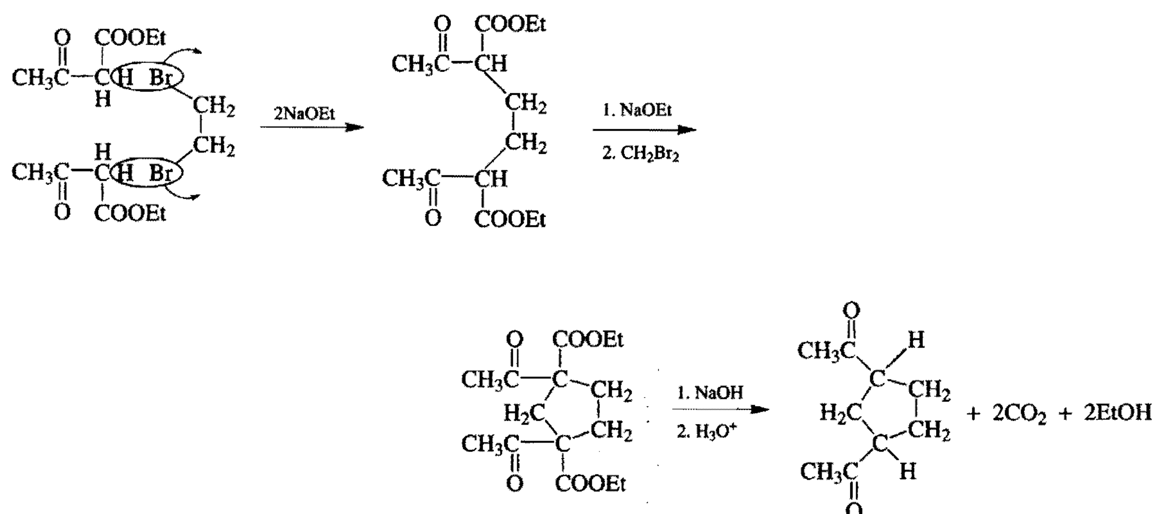
c) 

Una dos moléculas de EAA por medio del CH_2 ácido de cada una de las dos moléculas de NaOEt y una molécula de $BrCH_2Br$.

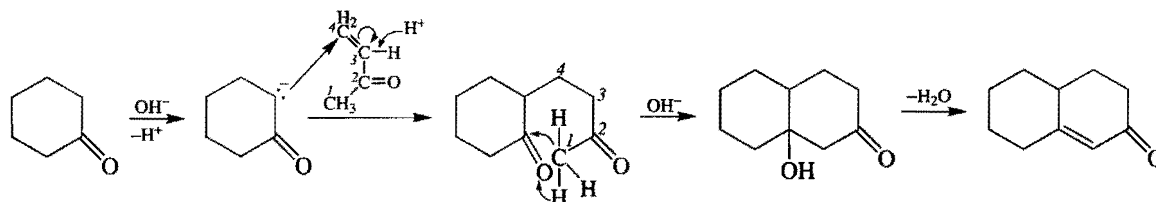


d) 

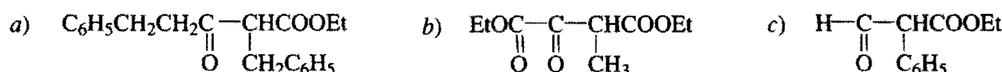
Dos moléculas de EAA se unen primero entre sí con una molécula de $BrCH_2CH_2Br$, y después se cierra el anillo con el $BrCH_2Br$.



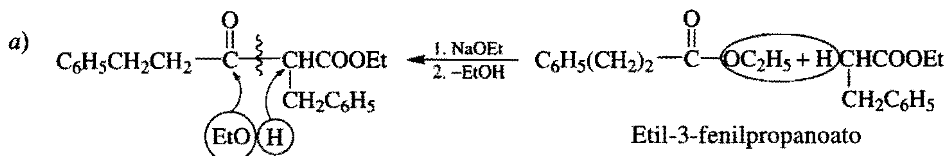
Problema 17.39 La **reacción de "anillación" de Robinson** para sintetizar anillos unidos, utiliza la adición de Michael seguida de la condensación aldólica intramolecular. Ilustre esta reacción con la ciclohexanona y la metil-vinil cetona, $CH_2{=}CHCOCH_3$. ◀

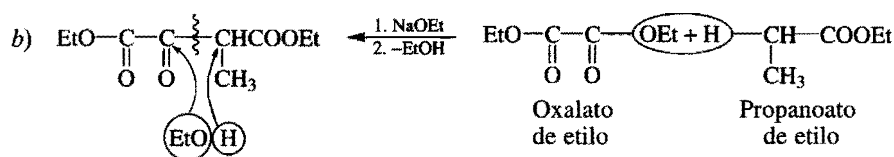


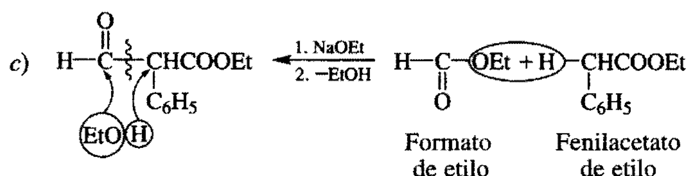
Problema 17.40 Dé el éster o la combinación de ésteres necesaria para preparar los siguientes productos mediante una condensación de Claisen.



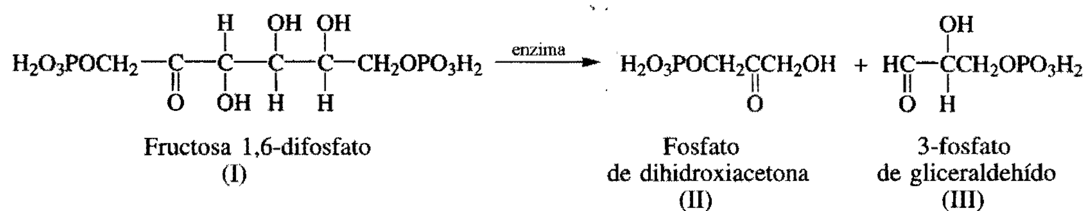
En la condensación de Claisen, el enlace que se forma es entre el C carbonilo y el C que sea α para el COOR. Se trabaja hacia atrás para romper este enlace C—C, y se agrega el OR al C carbonilo y el H al otro C. Las condensaciones de Claisen mixtas son prácticas si un éster no tiene ningún H α.





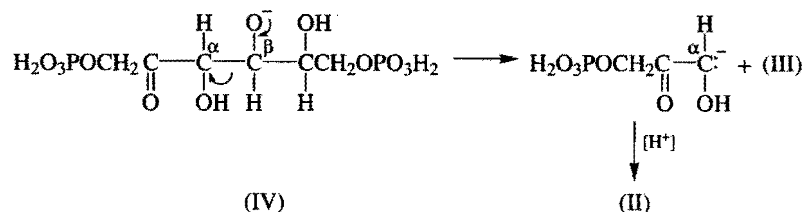


Problema 17.41 En la conversión bioquímica de la glucosa del azúcar a etanol (**fermentación alcohólica**) un paso clave es



Formule esta reacción como una reversión de una condensación aldólica (**condensación retroaldólica**). ◀

(I) es una β-hidroxicetona. La pérdida de un protón del grupo C^{β}—OH proporciona un alcóxido (IV) que sufre una condensación retroaldólica por clivaje del enlace C^{α}—C^{β}.

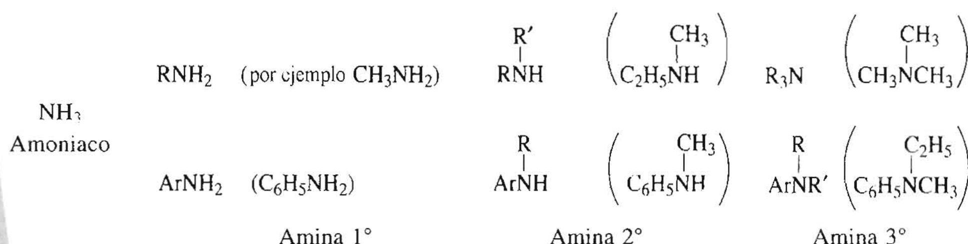


CAPÍTULO 18

Aminas

18.1 NOMENCLATURA Y PROPIEDADES FÍSICAS

Las **aminas** son derivados de alquilo del NH_3. Al reemplazar uno, dos o tres H del NH_3 se obtienen las aminas **primarias** (1°), **secundarias** (2°) y **terciarias** (3°), respectivamente.

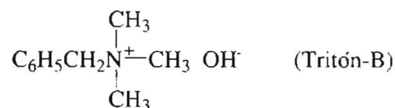


Las aminas se nombran agregando el sufijo **-amina** al nombre de *a*) el grupo alquilo unido al N o *b*) la cadena más larga del alcano. La *o* final del alcano padre se elimina cuando se utiliza la palabra "amina" pero no cuando, por ejemplo, se usa "diamina" [*véase* el problema 18.1 *d*)]. Por consiguiente, el $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_3$ se denomina *sec*-butilamina o 2-butanamina. Las aminas, en especial con otros grupos funcionales, se nombran con la palabra **amino**, *N*-**alquilamino** y *N,N*-**dialquilamino**, como sustituyentes en la molécula padre; la *N* expresa que hay una sustitución en el nitrógeno.

Con frecuencia, las aminas aromáticas y cíclicas tienen nombres comunes como la **anilina** (bencenamina), $C_6H_5NH_2$; *p*-**toluidina**, *p*- $CH_3C_6H_4NH_2$ y la **piperidina** [problema 18.1 *g*)].

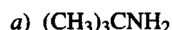
Así como para dar nombre a los éteres se utiliza el método **oxa** (problema 14.61), para las aminas se usa el método **aza**. La di-*n*-propilamina, $CH_3CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_3$, es el 4-**azaheptano** y la piperidina es el **azaciclohexano**.

Los cuatro H del NH_4^+ se pueden reemplazar para dar un ion amonio **cuaternario** (4°) tetraalquilo (tetraarilo). El



es el **hidróxido de benciltrimetilamonio**.

Problema 18.1 Nombre y clasifique las siguientes aminas:


a) $(CH_3)_3CNH_2$

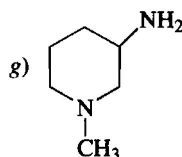

b) $(CH_3)_2NCH(CH_3)_2$


c) $C_6H_5N(CH_3)_2$


d) $H_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$


e) $CH_3NHCH(CH_3)CH_2CH_3$


f) $CH_3NHCH_2CH_2NHCH_3$

g)



h) $CH_3CH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3Cl^-$

◀

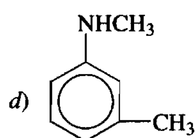
a) *t*-butilamina o 2-metil-2-propanamina, 1°; *b)* dimetilisopropilamina, 3°; *c)* *N,N*-dimetilanilina, 3°; *d)* 1,3-propanodiamina (o trimetilendiamina), ambas 1°; *e)* 2-(*N*-metilamino)butano, 2°; *f)* 2,5-diazahexano, ambos 2°; *g)* 3-amino-*N*-metilpiperidina o 1-metil-3-amino-1-azaciclohexano, 1° (N del NH_2) y 3°; *h)* cloruro de *n*-propil-trimetilamonio, 4°.

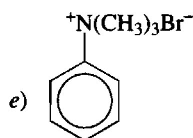
Problema 18.2 Dé los nombres para los siguientes compuestos:

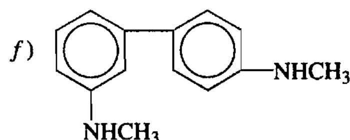

a) CH_3NHCH_3,


b) $CH_3NHCH(CH_3)_2$,


c) $CH_3CH_2CH(NH_2)COOH$,

d)


e)


f)


◀

a) dimetilamina, *b)* metilisopropilamina o 2-(*N*-metilamino)propano, *c)* ácido 2-aminobutanoico, *d)* *N*-metil-*m*-toluidina o 3-(*N*-metilamino)tolueno, *e)* bromuro de trimetilanilinio; *f)* 3,4′-*N,N*′-metilaminobifenilo (observe el uso de *N* y *N*′ para identificar los diferentes *N* en los anillos separados).

Problema 18-3 Prediga el orden de *a)* el punto de ebullición y *b)* la solubilidad en el agua para las aminas primarias, secundarias y terciarias, con peso molecular idéntico. ◀

Ambas propiedades físicas dependen de la capacidad del grupo amino para formar enlaces de H.

a) Como se muestra en la figura 18-1, el puente de H intermolecular con cuatro moléculas de RNH_2, influye en el punto de ebullición. Cuantos más H haya en el N, tanto mayor es el grado de puentes de H, tanto mayor es la atracción intermolecular y tanto más alto es el punto de ebullición. Una amina primaria con dos H puede tener un enlace cruzado como se indica en la figura 18-1; la molécula de una amina sola puede tener enlaces de H con otras tres moléculas. La molécula de una amina secundaria puede tener enlaces de H únicamente con otras dos moléculas. Una amina terciaria no tiene H en el N y no puede formar enlaces de H intermoleculares. El orden decreciente del punto de ebullición es RNH_2 (1°) > R_2NH (2°) > R_3N(3°).

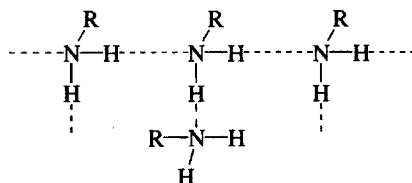


Fig. 18-1

b) La solubilidad en el agua depende del puente de H entre la amina y el H_2O. Sea que el H del H_2O se una con el N de la amina o que el H en el N se enlace con el O del H_2O:



Las tres clases de aminas presentan el primer tipo de puente de H, el cual es, por consiguiente, un factor constante. Cuantos más H haya en N, tanto más extensa es la segunda clase de enlace de H y tanto más soluble es la amina. Por consiguiente, el orden de la solubilidad en el agua es RNH_2 (1°) > R_2NH (2°) > R_3N (3°).

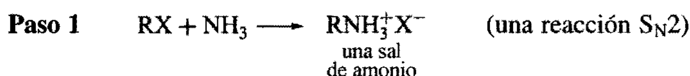
Problema 18.4 Entre la *n*-propilamina y el 1-propanol, ¿cuál tiene el punto de ebullición más alto? ◀

Dado que el N es menos electronegativo que el O (3.1 < 3.5), las aminas forman enlaces de H más débiles que los alcoholes con pesos moleculares similares. La menor atracción efectiva intermolecular hace que la amina tenga un punto de ebullición más bajo que el alcohol (49° C < 97° C).

18.2 PREPARACIÓN

MEDIANTE DESPLAZAMIENTOS NUCLEOFÍLICOS

1. Alquilación de NH_3, RNH_2 **y** R_2NH **con RX**

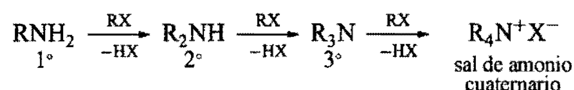


Paso 1 $RX + NH_3 \longrightarrow RNH_3^+X^-$ (una sal de amonio) (una reacción S_N2)



Paso 2 $RNH_3^+X^- + NH_3 \longrightarrow RNH_2 + NH_4^+X^-$

Di-, tri- y tetraalquilación:



$$\underset{1°}{RNH_2} \xrightarrow[-HX]{RX} \underset{2°}{R_2NH} \xrightarrow[-HX]{RX} \underset{3°}{R_3N} \xrightarrow[-HX]{RX} \underset{\text{sal de amonio cuaternario}}{R_4N^+X^-}$$

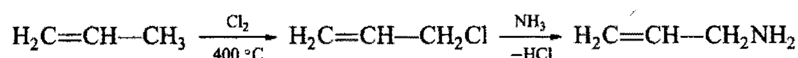
Cuando RX = MeI, la secuencia se conoce como **metilación exhaustiva.**

Problema 18.5 *a)* ¿Qué complicación se presenta en la síntesis de una amina primaria a partir de la reacción de RX y NH_3? *b)* ¿Cómo se evita esta complicación? *c)* ¿Cuáles halogenuros no se pueden usar en esta síntesis? ◀

a) Sobrealquilación: la di- y la trialquilación pueden presentarse ya que, una vez formados, el RNH_2 y el R_2NH pueden reaccionar con más RX. *b)* La complicación se evita utilizando una mayor cantidad de NH_3 para aumentar la probabilidad de que el RX colisione con aquél para dar el RNH_2, en lugar de que lo haga con el RNH_2 para dar el R_2NH. *c)* El RX terciario sufre la eliminación y no el desplazamiento o sustitución S_N2. Los halogenuros de alquilo no sufren reacciones del tipo S_N2. Algunos compuestos ArX con anillos sustituidos de manera apropiada, sufren de sustitución aromática nucleofílica (sección 11.3) con las aminas.

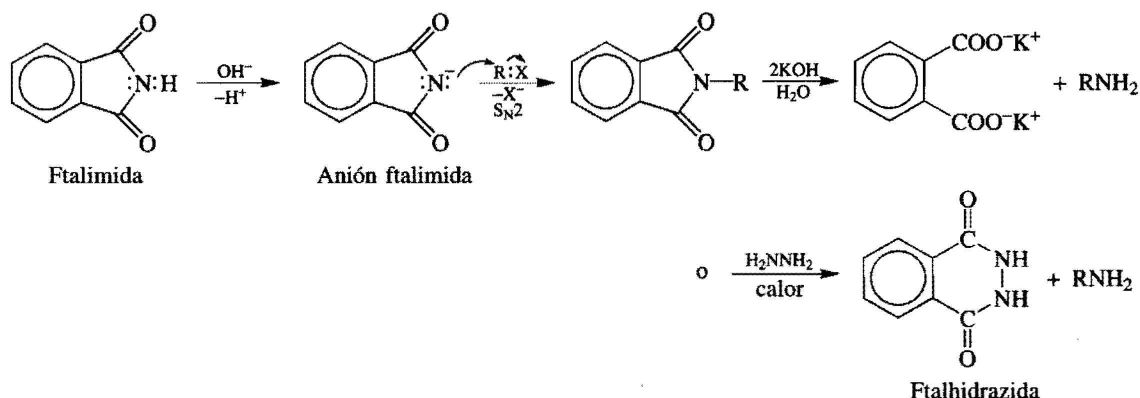
Problema 18.6 Describa una preparación industrial eficiente de la alilamina, $H_2C{=}CHCH_2NH_2$, a partir de propeno, cloro y amoniaco. ◀

El propeno pasa rápidamente por una reacción de monocloración a cloruro de alilo y el Cl reactivo sufre una sustitución nucleofílica con el NH_3.



$$H_2C{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[400\ °C]{Cl_2} H_2C{=}CH{-}CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{NH_3} H_2C{=}CH{-}CH_2NH_2$$

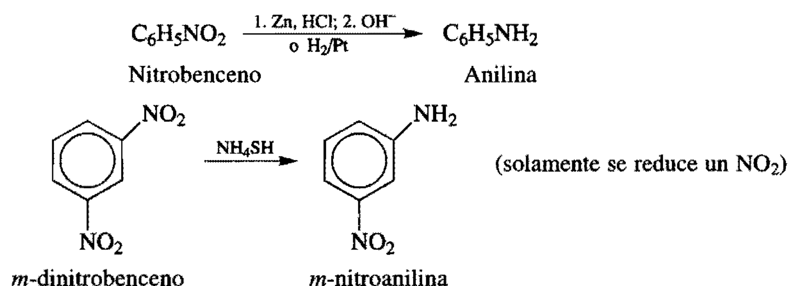
2. Alquilación de imidas: síntesis de Gabriel de aminas primarias



Véase el problema 16.47 sobre la acidez de las imidas.

REDUCCIÓN DE COMPUESTOS QUE CONTIENEN N

1. Compuestos nitro



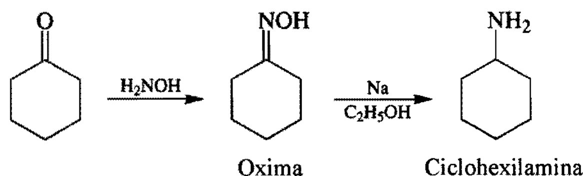
2. Nitrilos



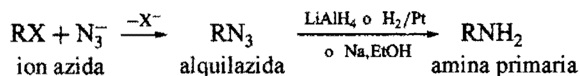
3. Amidas



4. Oximas

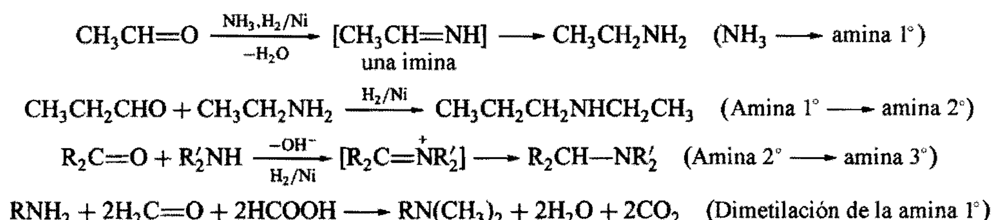


5. Azidas

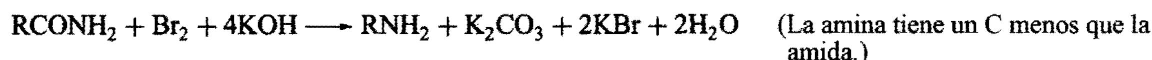


Este método es superior a la reacción del NH_3 y el RX para la preparación del RNH_2 porque no se presenta ninguna polialquilación. Sin embargo, las alquilazidas son explosivas y se deben manipular con sumo cuidado. En lugar de dejarse aisladas, deben mantenerse en una solución y utilizarse tan pronto como se producen.

6. Aminación reductiva de compuestos carbonilo

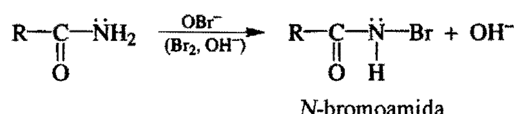


DEGRADACIÓN DE HOFMANN PARA AMIDAS

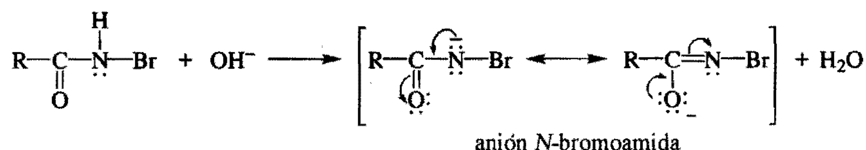


Mecanismo:

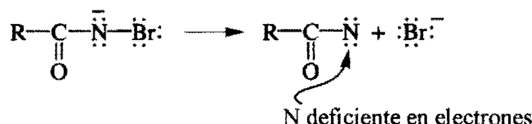
Paso 1



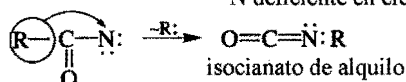
Paso 2



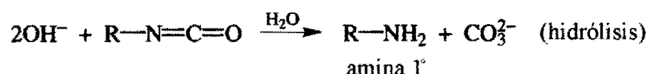
Paso 3



Paso 4



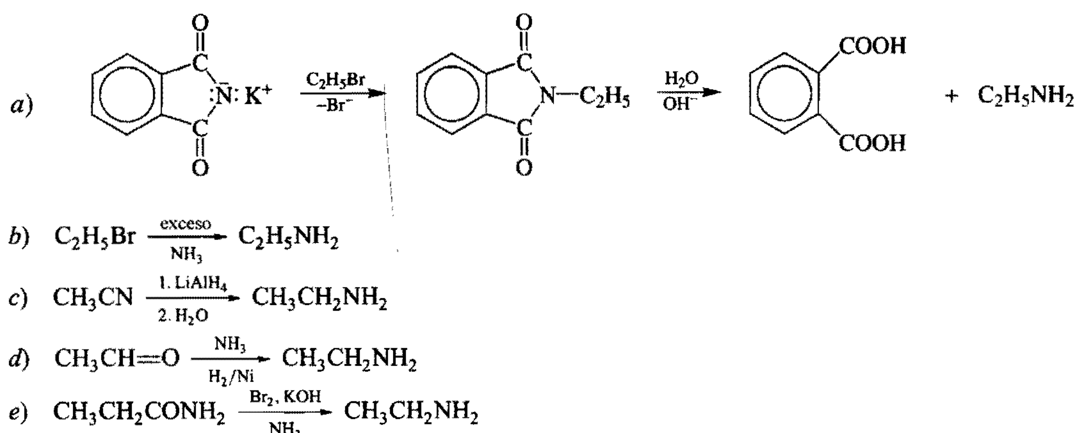
Paso 5



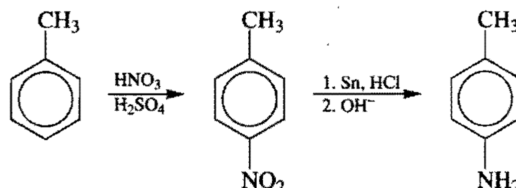
Problema 18.7 Sintetice la 2-feniletanamina, $PhCH_2CH_2NH_2$, a partir del estireno, $PhCH{=}CH_2$, mediante el método de reducción de la azida. ◀



Problema 18.8 Prepare la etilamina por medio de *a*) síntesis de Gabriel, *b*) aminación del halogenuro de alquilo, *c*) reducción de nitrilo, *d*) aminación reductiva, *e*) degradación de Hofmann. ◀

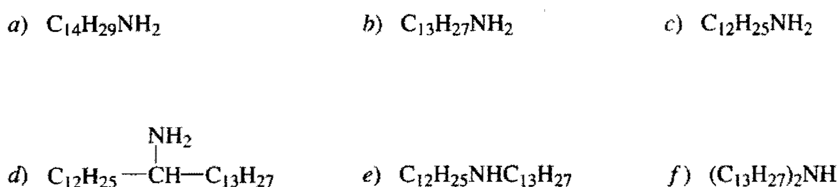


Problema 18.9 Prepare la *p*-toluidina a partir del tolueno. ◀



Esta es la mejor manera de sustituir un NH_2 en un anillo fenileo.

Problema 18.10 Sintetice los siguientes compuestos a partir del n-$C_{12}H_{25}COOH$ y reactivos inorgánicos:



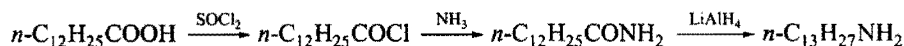
No repita la preparación de ningún compuesto requerido.

Primero observe el cambio, si lo hay, en el contenido de carbono. ◀

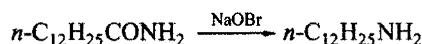
a) La longitud de la cadena se aumenta en un C al reducir el RCH_2CN (R= n-$C_{12}H_{25}$), preparado a partir del RCH_2Br y el CN^-.



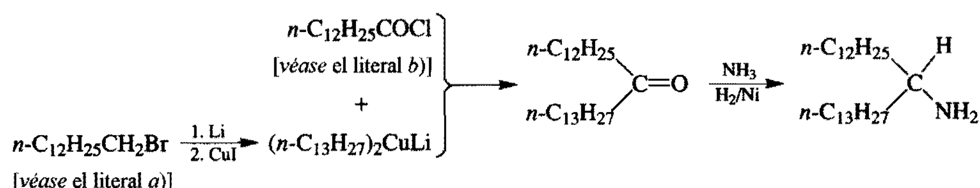
b) La longitud de la cadena no cambia.



c) La longitud de la cadena disminuye en un C; utilice la degradación de Hofmann.



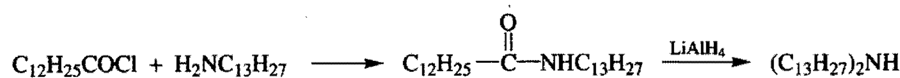
d) El contenido de C se duplica. La amina 1° se forma a partir de la cetona correspondiente.



e) Las aminas secundarias pueden prepararse mediante aminación reductiva de un aldehído (de la reducción del RCOCl), utilizando una amina primaria.

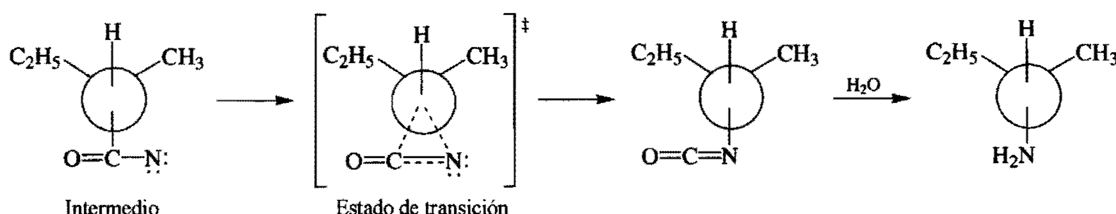


f) El halogenuro de acilo $C_{12}H_{25}COCl$ de *e*) reacciona con la amina $C_{13}H_{27}NH_2$ del literal *b*) para formar una amida que luego se reduce.



Problema 18.11 No hay ningún cambio en la configuración del C quiral en la *sec*-butilamina formada a partir de la degradación de Hofmann de la (*S*)-2-metilbutanamida. Explique esta reacción. ◀

El :R emigra con su par electrónico al :N̈ con deficiencia electrónica, y se conserva la configuración porque el C—C se rompe al mismo tiempo que el C—N se forma en el estado de transición.

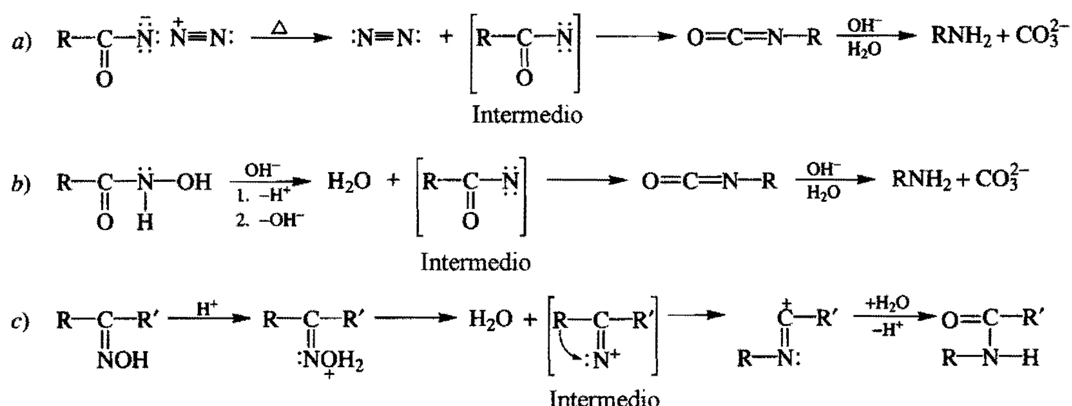


Problema 18.12 En las siguientes reacciones se presenta un reordenamiento de R, desde el C hacia un N deficiente en electrones. Se dan los sustratos y las condiciones. Indique cómo se forma el producto intermedio y dé la estructura de cada producto.

a) **Reacción de Curtius**, RC(=O)—N_3 (una acilazida) con calor o **de Schmidt**, RCOOH + HN_3 con H_2SO_4

b) **Reacción de Lossen** RC(=O)—NHOH (un ácido hidroxámico) con una base

c) **Reacción de Beckmann**, R—C(=NOH)—R′ con ácido fuerte ◀



El grupo *trans* en el OH (R) emigra cuando sale el H_2O.

18.3 PROPIEDADES QUÍMICAS

ESTEREOQUÍMICA

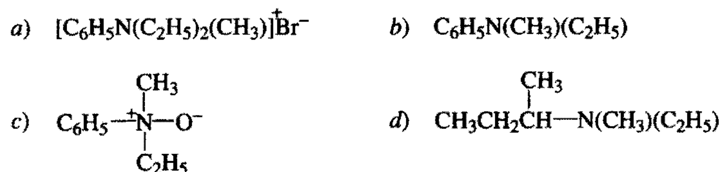
Las aminas con tres sustituyentes diferentes y un par de electrones no compartido tienen enantiómeros. Sin embargo, en la mayoría de los casos, *no se puede resolver* una amina del tipo :NRR′R″. La amina sufre una **inversión de nitrógeno** muy rápida y similar a la que sufre el C en una reacción S_N2 (figura 18-2).



Fig. 18-2

Los carbaniones simples, $\geq$C:⁻ se comportan de manera similar.

Problema 18.13 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son (i) quirales y (ii) se pueden resolver? Dé sus razones en cada caso.

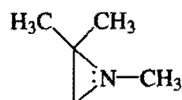


◀

a) No es quiral y no se puede resolver porque el N tiene dos grupos idénticos (C_2H_5).
b) Quiral, pero la barrera de energía baja (25 kJ/mol) para invertir la configuración impide la resolución de sus enantiómeros.
c) Quiral y se puede resolver. El N tiene cuatro sustituyentes diferentes. La ausencia de un par de electrones no compartido en el N evita la inversión como en el literal *b*).
d) Quiral y se puede resolver. Se presenta un C asimétrico.



Problema 18.14 Explique por qué la 1,2,2-trimetilaziridina tiene enantiómeros aislables. ◀



Esta amina terciaria es quiral porque el N tiene tres ligandos diferentes y un par de e^- no compartidos. A diferencia de las aminas típicas, esta molécula no puede sufrir la inversión del nitrógeno. El anillo de tres miembros requiere ángulos de anillo aproximadamente de 60° y limita al átomo de N para lograr ángulos de enlace de 120°, como se necesita para la inversión en el estado de transición.

BASICIDAD Y FORMACIÓN DE SALES [*véase* el problema 3.25 b)]

El par de electrones que se encuentra solo en el átomo de N de las aminas explica la fuerza de base y la nucleofilicidad de éstas. Estos electrones atraen protones del agua, reaccionan con los ácidos de Lewis y atacan los sitios electrofílicos como el carbono carbonílico.

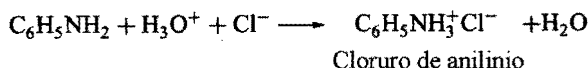
Problema 18.15 *a*) ¿Por qué el CH_3NH_2 en solución acuosa toma una coloración de azul tornasol? *b*) ¿Por qué el $C_6H_5NH_2$ se disuelve en HCl en solución acuosa? ◀

a) La metilamina (pK_b = 3.36) es una base débil, pero es más fuerte que el agua.



$$\underset{\text{base}_1}{CH_3NH_2} + \underset{\text{ácido}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}_1}{CH_3NH_3^+} + \underset{\text{base}_2}{OH^-}$$

b) Se forma una sal soluble en agua



$$C_6H_5NH_2 + H_3O^+ + Cl^- \longrightarrow \underset{\text{Cloruro de anilinio}}{C_6H_5NH_3^+Cl^-} + H_2O$$

Problema 18.16 Explique las siguientes observaciones. *a*) En la fase gaseosa, el orden creciente de basicidad es $NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH < (CH_3)_3N$. *b*) En agua, el orden es $NH_3 < CH_3NH_2 \approx (CH_3)_3N < (CH_3)_2NH$. ◀

a) El Me, un grupo alquilo típico, tiene un efecto inductivo para donar electrones y fortalece las bases. La basicidad aumenta cuando asciende el número de grupos Me.

b) El agua dirige el equilibrio ácido-base hacia la derecha mediante el puente de H, más con el catión amonio que con la base libre. Cuanto mayor es el número de H en el catión amonio, tanto mayor es el desplazamiento hacia la derecha y el aumento de la basicidad. Este efecto convertirá al NH_3 en la base más fuerte y al Me_3N en la base más débil. Sin embargo, oponiéndose al desplazamiento se encuentra el efecto inductivo aumentado del número creciente de los grupos Me. El efecto inductivo predomina para el $MeNH_2$ y el Me_2NH. En el Me_3N, la pérdida de más de un H anula el efecto inductivo adicional del tercer Me. En consecuencia, la amina terciaria es menos básica en agua que la amina secundaria.

Es común que las basicidades relativas en la fase gaseosa y en el agua difieran a causa de los efectos de solvatación en el H_2O.

Problema 18.17 *a*) Asigne desde el número 1 para el MENOR hasta el 4 para el MAYOR, para indicar las fuerzas de base relativa de (i) $C_6H_5NH_2$, (ii) $(C_6H_5)_2NH$, (iii) $(C_6H_5)_3N$, (iv) NH_3. *b*) Explique su respuesta. ◀

a) (i) 3, (ii) 2, (iii) 1, (iv) 4, *b*) El $C_6H_5NH_2$, una amina *aromática*, es mucho *menos* básica que el NH_3 debido a que la densidad electrónica sobre el N se deslocaliza hacia el anillo, principalmente en las posiciones *orto* y *para* [figura 18-3 *a*)]. Con más fenilos unidos al N, hay más deslocalización y la basicidad es más débil.

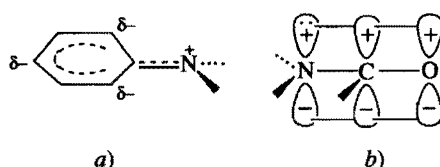


Fig. 18-3

Problema 18.18 Asigne los números desde 1 para el MENOR hasta 4 para el MAYOR, para indicar las fuerzas de base relativa de los siguientes compuestos:

	I	II	III	IV
a)	$CH_3\ddot{N}H^-Na^+$	$C_2H_2NH_2$	$(i\text{-}C_3H_7)_3N$	CH_3CONH_2
b)	$C_6H_5NH_2$	$p\text{-}NO_2C_6H_4NH_2$	$m\text{-}NO_2C_6H_4NH_2$	$p\text{-}H_3COC_6H_4NH_2$

◀

a)

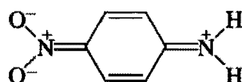
I	II	III	IV
4	3	2	1

El CH_3NH_2 es una base más fuerte que el NH_3 porque el efecto de donación de electrones del grupo Me aumenta la densidad electrónica en el N, el sitio básico. Los tres grupos voluminosos *i*-propilo sobre el N causan impedimento estérico pero, con un par de electrones no compartido en N, este impedimento es parcialmente aliviado mediante el aumento del ángulo normal de enlace del grupo C—N—C (109°) hasta cerca de 112°. Si el par de electrones no compartidos forma un enlace con H, como en el R_3NH^+, se disminuye la tensión por la expansión del ángulo. Con grupos R voluminosos, las aminas terciarias por consiguiente son resistentes debido a que forman un cuarto enlace y sufren una reducción de su basicidad. Los grupos acilo *R*—C=O son fuertes para atraer electrones y debilitan las bases debido a que la densidad electrónica de N se puede deslocalizar hacia el O del grupo carbonilo mediante el enlace π extendido [figura 18-3 *b*)].

b)

I	II	III	IV
3	1	2	4

El grupo NO_2, que es muy fuerte para atraer electrones, *disminuye* la densidad electrónica en el N. Así, también disminuye la *fuerza de base* a través de un efecto inductivo en la posición *meta* y, en un grado mayor, mediante el enlace π extendido y los efectos inductivos, en las posiciones *orto* y *para.*



Como el OCH_3 es donante de electrones por medio del enlace π extendido, *aumenta* la densidad electrónica en el N y la fuerza de base de la amina debido a que el anillo acepta menos densidad electrónica del N.

Problema 18.19 Explique el siguiente orden de basicidad decreciente:



$$R\ddot{N}H_2 > R\ddot{N}{=}CHR' > RC{\equiv}N{:}$$ ◀

Los orbitales atómicos híbridos utilizados por el N para acomodar al par de electrones que se encuentra solo, en los compuestos anteriores, son RHN_2 (sp^3), RN=CHR'(sp^2), RC≡N:(sp). El N en el nitrilo (RCN) tiene el mayor carácter *s* y es el menos básico. La amina primaria tiene el menor carácter *s* y es la más básica [problemas 8.3 y 8.5 *b)*].

REACCIÓN CON ÁCIDO NITROSO, HONO

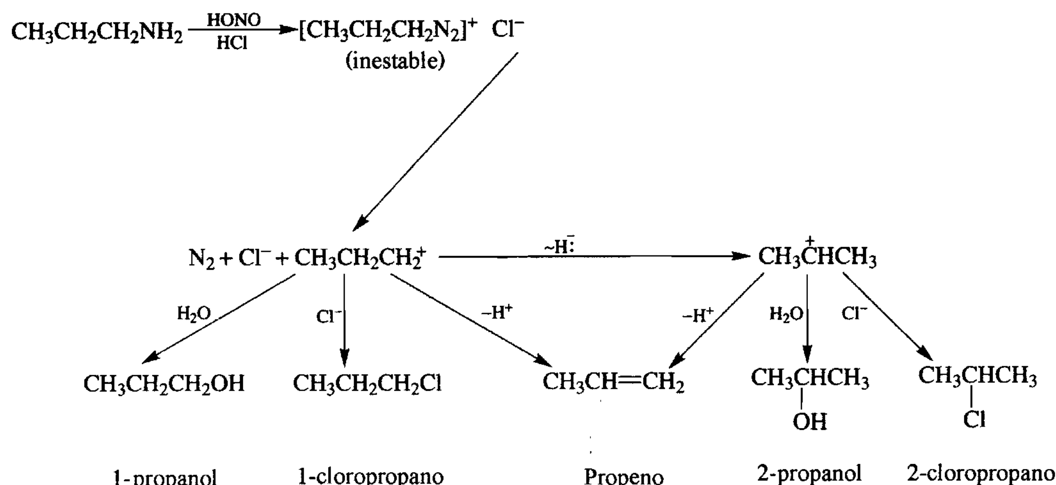
1. Aminas primarias (formación del ion diazonio)

a) Aromático ($ArNH_2$).



$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[\text{HCl, 5°C}]{\text{HONO}} [C_6H_5{-}\overset{+}{N}{\equiv}N{:}]Cl^- \quad \text{Cloruro de bencendiazonio}$$

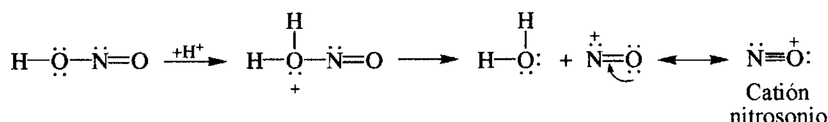
b) (RNH_2) alifático.



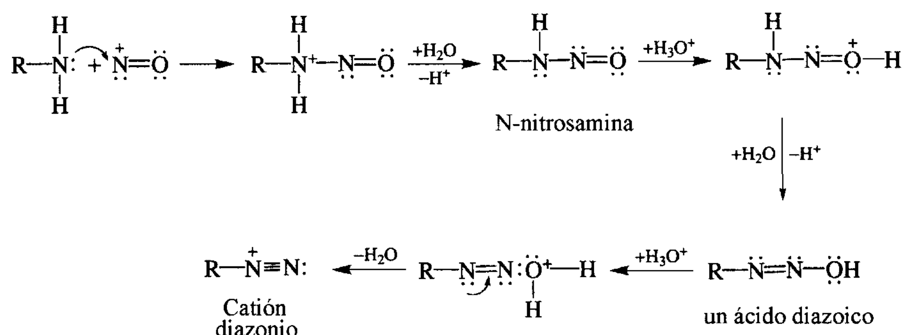
Esta reacción del RNH_2 no tiene utilidad sintética, pero la aparición del gas N_2 indica la presencia del NH_2.

Problema 18.20 *a)* Establezca los pasos en la formación de un catión diazonio a partir del ácido nitroso y una amina primaria. *b)* ¿Por qué son más estables los iones diazonio de las aminas aromáticas que aquellos de las aminas alifáticas? ◀

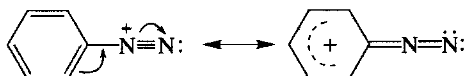
a) Inicialmente, a partir del HNO_2 se forma un catión nitrosonio en la solución ácida.



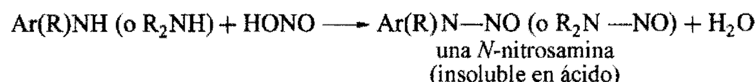
El ataque nucleofílico por parte del par de electrones de la amina sobre el ion nitrosonio produce una *N*-nitrosamina, que sufre una serie de transferencias de protones que producen un grupo OH en el segundo enlace N—N.



b) Los cationes arildiazonio se estabilizan por resonancia que implica la liberación de electrones a partir de las posiciones *orto* y *para* del anillo.



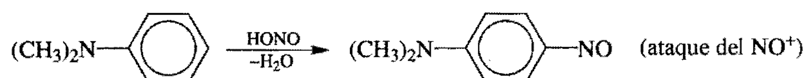
2. Aminas secundarias (nitrosación)



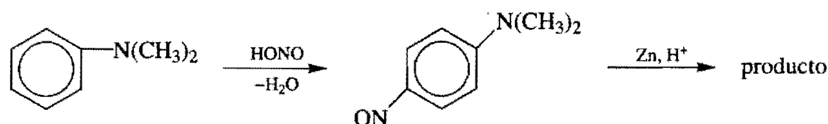
Las *N*-nitrosaminas son agentes cancerígenos (**carcinógenos**).

3. Aminas terciarias

No hay reacción útil, salvo para las *N,N*-dialquilarilaminas.

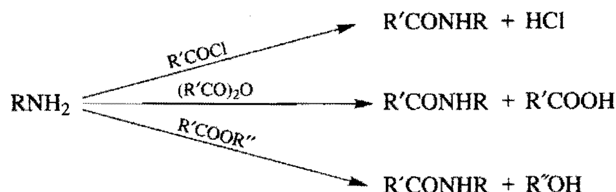


Problema 18.21 Prepare el p-$H_2NC_6H_4N(CH_3)_2$ a partir del $C_6H_5N(CH_3)_2$. ◄



Con el HNO_3 ocurriría la polinitración ya que el NMe_2 es muy activante. El NO^+ es menos electrofílico que el NO_2^+.

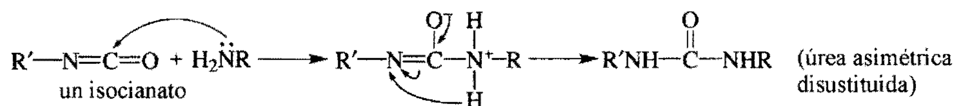
REACCIONES CON DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS; TRANSACILACIONES

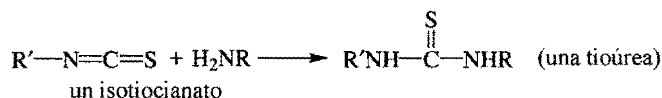


REACCIONES CON OTROS REACTIVOS ELECTROFÍLICOS



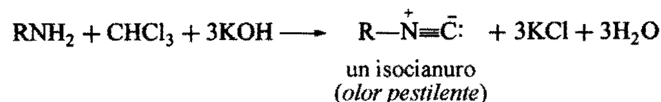




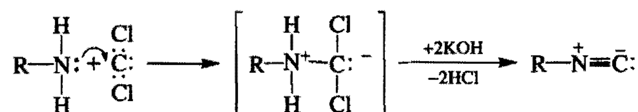


DESPLAZAMIENTOS NUCLEOFÍLICOS

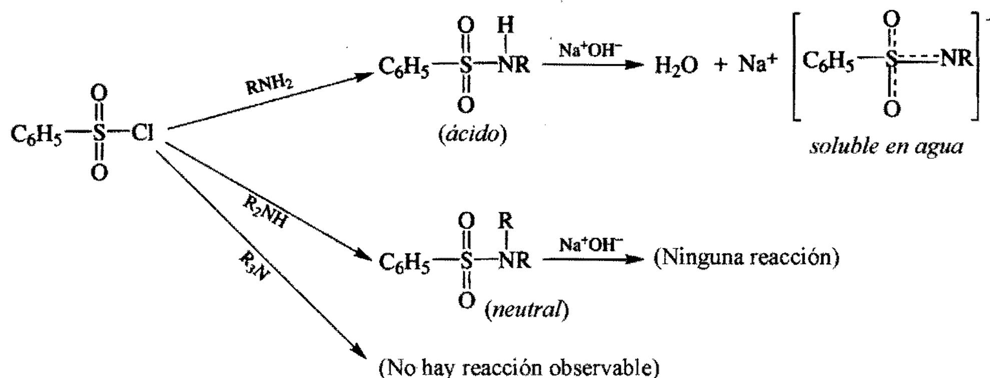
1. Reacciones de carbilamina de aminas primarias



El RNH_2 nucleofílico ataca el producto intermedio electrofílico [$:CCl_2$]



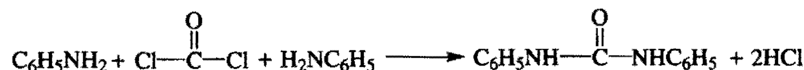
2. Reacción de Hinsberg

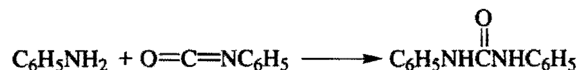


Problema 18.22 ¿Cómo se puede utilizar la prueba de Hinsberg para distinguir entre el RNH_2 líquido, el R_2NH y el R_3N? ◀

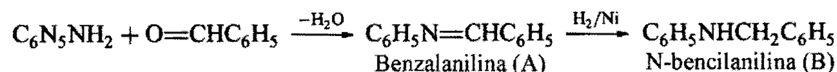
El R_3N no reacciona; el RNH_2 reacciona para dar una solución acuosa de $[C_6H_5SO_2\bar{N}R]Na^+$; el R_2NH reacciona para dar un precipitado sólido, el $C_6H_5SO_2NR_2$.

Problema 18.23 Indique dos preparaciones de laboratorio de la *sym*-difenilúrea. ◀



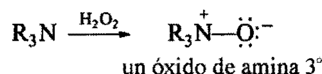


Problema 18.24 La condensación del $C_6H_5NH_2$ con el $C_6H_5CH{=}O$ produce el compuesto (A) que se hidrogeniza al compuesto (B). ¿Cuáles son los compuestos (A) y (B)? ◀



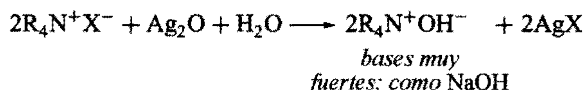
OXIDACIÓN

Las oxidaciones de las aminas primarias y secundarias dan mezclas de productos y, por consiguiente, no son útiles sintéticamente. Las aminas terciarias se oxidan nítidamente a óxidos de aminas terciarias.

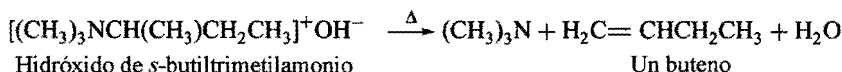


18.4 REACCIONES DE SALES DE AMONIO CUATERNARIO

FORMACIÓN DE HIDRÓXIDOS DE AMONIO CUATERNARIO



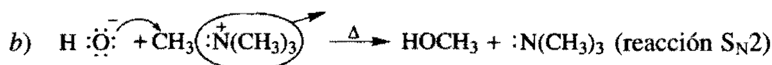
ELIMINACIÓN DE HOFMANN DE HIDRÓXIDOS CUATERNARIOS



Esta eliminación E2 (tabla 7-3) da el alqueno menos sustituido (producto de Hofmann) y no el alqueno más sustituido (producto de Saytzeff; sección 6.3).

Problema 18.25 Compare y explique cuáles son los productos que se obtienen de la descomposición térmica de *a*) $[(CH_3)_3N^+(C_2H_5)]OH^-$, *b*) $(CH_3)_4N^+OH^-$. ◀

a) $H_2C{=}CH_2$, $(CH_3)_3N$, H_2O. Los alquenos se forman a partir del C_2H_5 y grupos R más grandes que tienen un H en el C *β*.

b) 

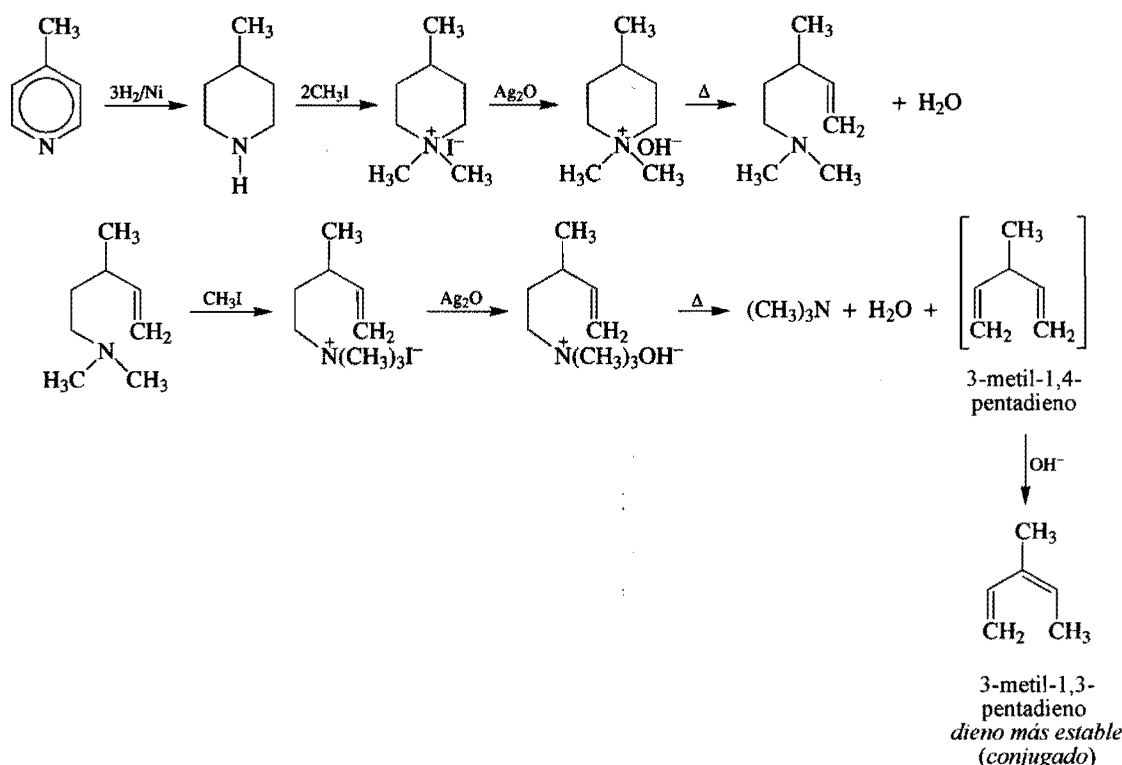
La formación de alquenos es imposible con cuatro grupos CH_3 en el N.

Problema 18.26 Deduzca las estructuras de las siguientes aminas a partir de los productos obtenidos mediante la metilación exhaustiva y la eliminación de Hofmann: *a*) $C_5H_{13}N$ (A) reacciona con una mol de CH_3I y finalmente produce propeno. *b*) El $C_5H_{13}N$ (B) reacciona con dos moles de CH_3I y da eteno y una amina terciaria. Esta última reacciona con una mol de CH_3I y finalmente produce propeno. ◀

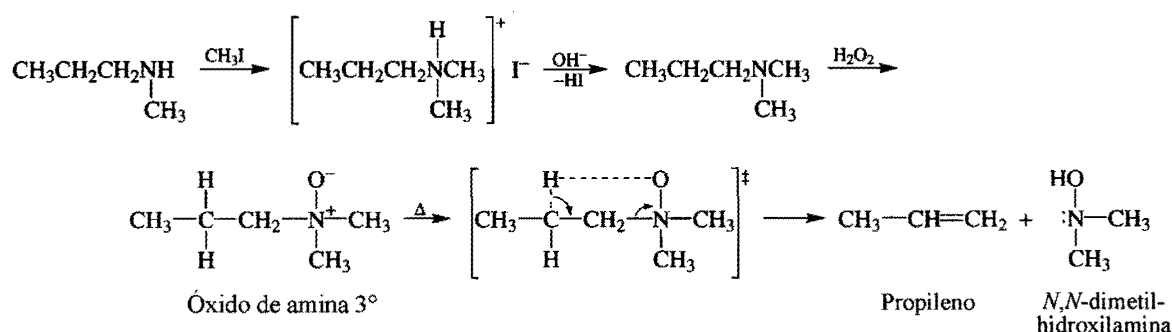
a) (A) es una amina terciaria porque reacciona solamente con una mol de CH_3I. Como el propeno se elimina, el C_3H_7 puede ser *n*- o *iso*-, por tanto (A) es $(C_3H_7)N(CH_3)_2$.

b) (B) reacciona con dos moles de CH_3I; es una amina secundaria. La formación separada de C_2H_4 y C_3H_6 muestra que los grupos alquilo son C_3H_7 y C_2H_5. El producto (B) es $C_3H_7NHC_2H_5$, en donde C_3H_7 es el *n*-propilo o isopropilo.

Problema 18.27 Determine las reacciones y los reactivos utilizados para establecer la estructura de la 4-metilpiridina a través de las reacciones de metilación exhaustiva y eliminación de Hofmann. ◀



ELIMINACIÓN DE COPE DE LOS ÓXIDOS DE LAS AMINAS TERCIARIAS



La eliminación se da en la posición *cis* debido al estado de transición cíclica y requiere de temperaturas más bajas que la pirólisis del $[R_4N]^+OH^-$.

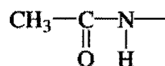
CATÁLISIS DE TRANSFERENCIA DE FASE (problema 7.26)

18.5 REACCIONES DEL ANILLO DE LAS AMINAS AROMÁTICAS

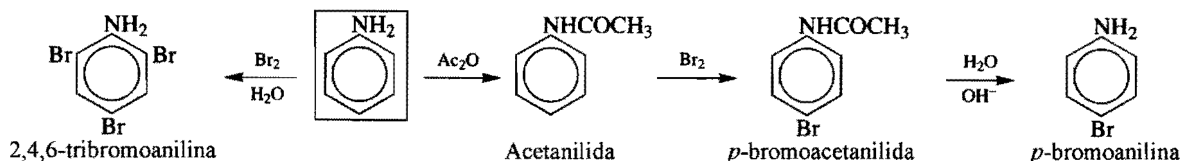
Los grupos —NH_2, —NHR y —NR_2 activan fuertemente el anillo del benceno hacia la sustitución electrofílica *orto-para*.

1. Halogenación

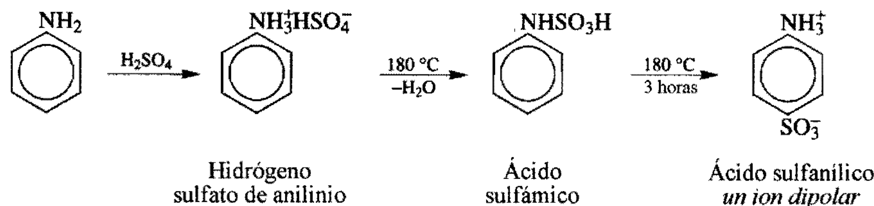
El $PhNH_2$ con Br_2 (sin catalizador) produce la tribromación; se aísla la 2,4,6-tribromoanilina. Para la monohalogenación, el —NH_2 se acetila primero porque el



sólo es moderadamente activante.



2. Sulfonación



Hidrógeno sulfato de anilinio; Ácido sulfámico; Ácido sulfanílico *un ion dipolar*

Problema 18.28 ¿Cómo explica la estructura de ion dipolar del ácido sulfanílico su *a*) alto punto de fusión, *b*) insolubilidad en agua y solventes orgánicos, *c*) solubilidad en NaOH en solución acuosa, *d*) insolubilidad en HCl en solución acuosa? ◀

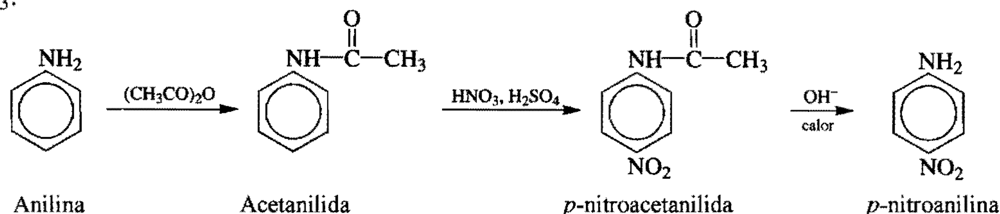
a) El ácido sulfanílico es iónico. *b*) Debido a que es iónico, es insoluble en solventes orgánicos. Su insolubilidad en el H_2O es típica de las sales dipolares. No todas las sales se disuelven en agua. *c*) El NH_3^+ débilmente ácido transfiere el H^+ al OH^- para formar una sal soluble, la *p*-$H_2NC_6H_4SO_3^-$ Na^+. *d*) El —SO_3^- es demasiado débilmente básico para aceptar el H^+ de ácidos fuertes.

Problema 18.29 El $H_3\overset{+}{N}CH_2COO^-$ existe como un ion dipolar mientras que el *p*-$H_2NC_6H_4COOH$, no. Explique la razón. ◀

El —COOH es demasiado débilmente ácido para transferir un H^+ al grupo —NH_2 débilmente básico y que se encuentra unido al anillo de benceno que atrae electrones. Cuando se une a un C alifático, el NH_2 es suficientemente básico para aceptar el H^+ del grupo COOH.

3. Nitración

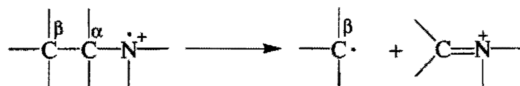
Las aminas primero se acetilan para evitar la oxidación por parte del HNO_3 y la sustitución *meta* del $C_6H_5NH_3^+$.



Anilina; Acetanilida; *p*-nitroacetanilida; *p*-nitroanilina

18.6 PROPIEDADES ESPECTRALES

El estiramiento del enlace N—H y las frecuencias de flexión del NH_2 ocurren en el espectro ir de 3050 a 3550 cm^{-1} y de 1600 a 1640 cm^{-1}, respectivamente. En la región de estiramiento del enlace N—H, las aminas primarias y las amidas no sustituidas muestran un par de picos para una vibración simétrica y una antisimétrica. En la rmn, las señales de los protones del enlace N—H de las aminas se encuentran en un amplio intervalo ($\delta = 1 - 5$ ppm) y, con frecuencia, son muy anchas. Las señales de los protones del enlace N—H de las amidas incluso son más amplias, apareciendo en $\delta = 5 - 8$ ppm. El espectro de masa de las aminas muestra un clivaje α,β, como los alcoholes.

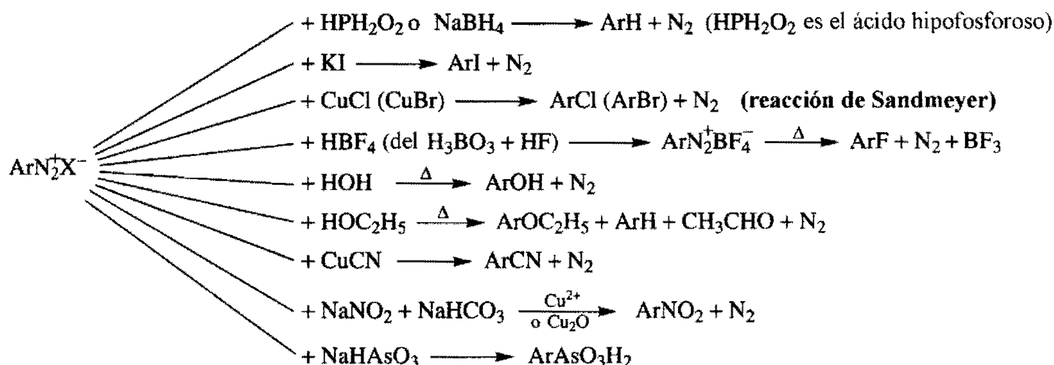


Problema 18.30 Distinga las aminas primarias, secundarias y terciarias por espectroscopia ir. ◀

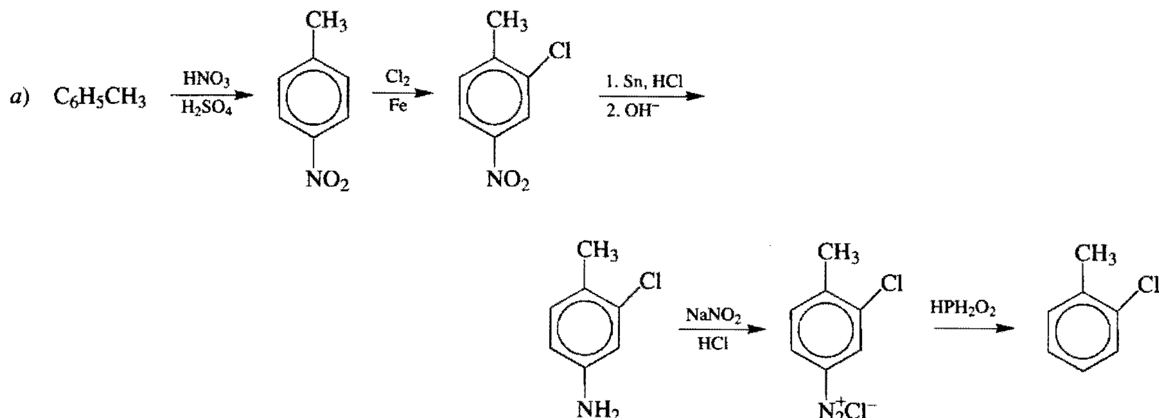
La amina primaria tiene dos bandas de estiramiento del N—H; la amina secundaria presenta una banda de estiramiento del N—H; en la amina terciaria no hay ninguna banda de estiramiento del N—H.

18.7 REACCIONES DE LAS SALES DE ARILDIAZONIO

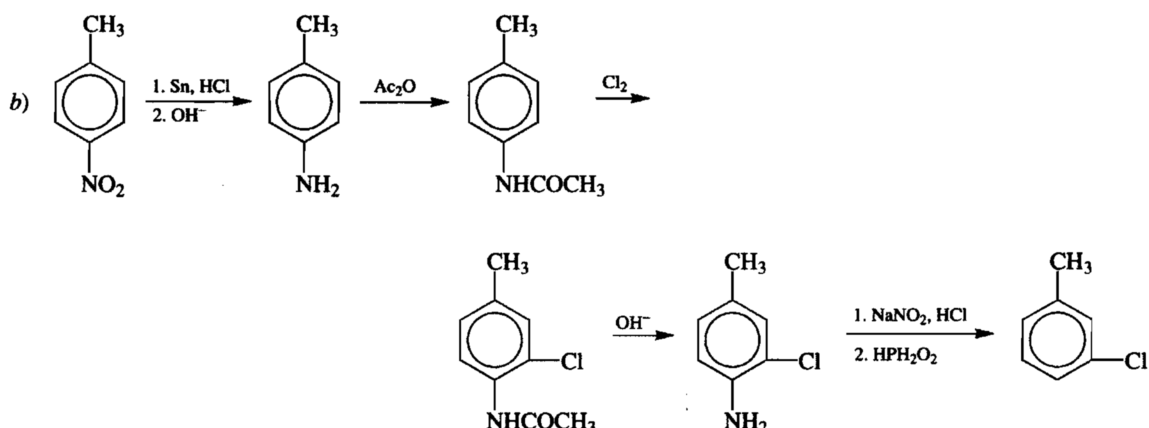
REACCIONES DE DESPLAZAMIENTO



Problema 18.31 Utilizando el C_6H_6, el $C_6H_5CH_3$, vía sales de diazonio y otros reactivos necesarios, prepare: *a)* *o*-clorotolueno, *b)* *m*-clorotolueno, *c)* 1,3,5-tribromobenceno, *d)* *m*-bromoclorobenceno, *e)* *p*-yodotolueno, *f)* *p*-dinitrobenceno y *g)* ácido *p*-cianobenzoico. No repita la síntesis de los productos intermedios. ◀

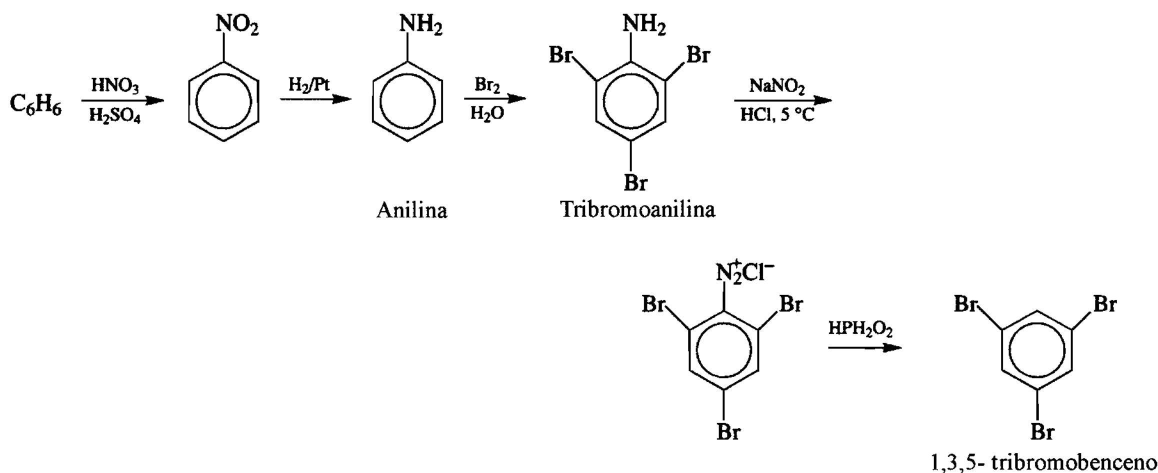


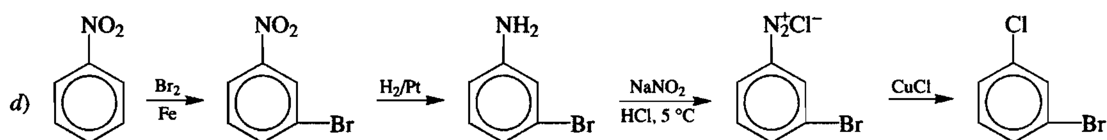
El —NO_2 se utiliza para bloquear la posición *para* y también dirige la posición *meta*, de modo que la cloración ocurrirá solamente en la posición *orto* para el grupo CH_3.

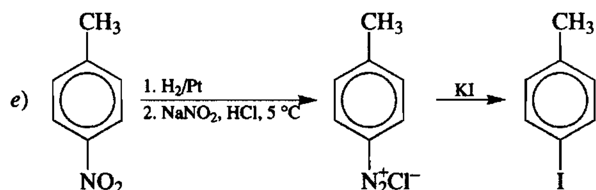


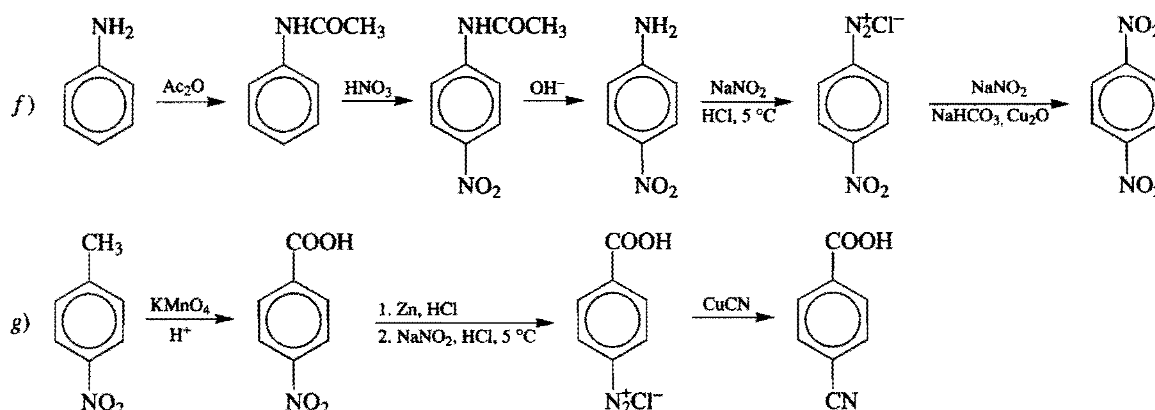
El grupo —NH_2 acetilado se utiliza para orientar el Cl en su posición *orto*, la cual es *meta* para el CH_3; después de esto, el Cl se remueve.

c) La anilina pasa directamente por tribromación rápida, y el grupo NH_2 se remueve.



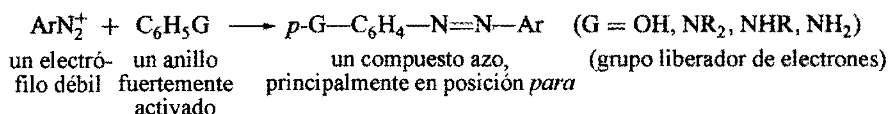






ACOPLAMIENTO; FORMACIÓN DE COMPUESTOS DE DIARILAZO, Ar—N=N—Ar′

El catión arildiazonio, ArN_2^+, es un electrófilo débil que a pesar de todo es capaz de atacar anillos aromáticos con grupos fuertemente activantes. De ese modo, los compuestos Diarilazo se producen sin pérdida de N_2.

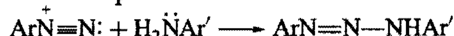


$$ArN_2^+ + C_6H_5G \longrightarrow p\text{-}G\text{—}C_6H_4\text{—}N{=}N\text{—}Ar \quad (G = OH, NR_2, NHR, NH_2)$$

un electrófilo débil — un anillo fuertemente activado — un compuesto azo, principalmente en posición *para* — (grupo liberador de electrones)

Problema 18.32 Explique las siguientes condiciones utilizadas en las reacciones de unión o acoplamiento: *a*) exceso de ácido mineral durante la diazotización de las arilaminas, *b*) medio débilmente ácido para la unión con el $ArNH_2$, *c*) solución débilmente básica para la unión con el ArOH. ◀

a) El ácido evita la reacción de unión o acoplamiento



$$Ar\overset{+}{N}{\equiv}N: + H_2\ddot{N}Ar' \longrightarrow ArN{=}N\text{—}NHAr'$$

al convertir al $Ar'NH_2$ a su sal, $Ar'NH_3^+X^-$.

b) En una base fuerte, en lugar de unión, el $Ar\overset{+}{N}{\equiv}N$ reacciona con el OH^- para formar el ArN=N—OH (un ácido diazoico), que a su vez reacciona para dar un diazotato, $ArN{=}N\text{—}O^-$; ninguno de estos se une. El ácido fuerte convierte el $ArNH_2$ a $ArNH_3^+$, cuyo anillo se desactiva hacia la unión; esto hace que la amina se una más rápido en soluciones moderadamente ácidas.

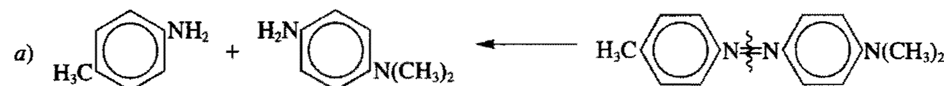
c) La alta acidez reprime la ionización del ArOH y, por tanto, disminuye la concentración del ArO^- más reactivo. En una base débil se forma el ArO^- y no el ArN=N—OH.

Los compuestos azo rápidamente sufren clivaje reductivo para formar dos aminas primarias aromáticas.

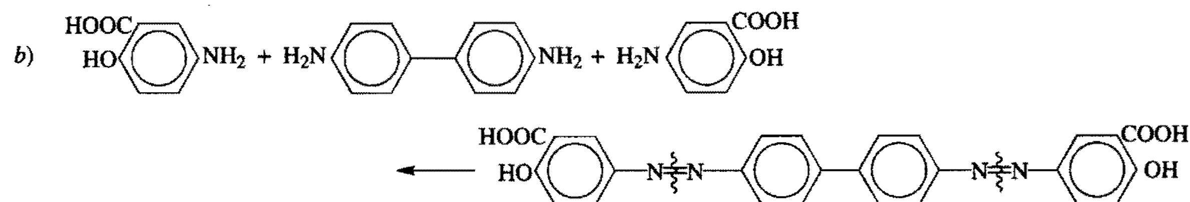
Problema 18.33 Deduzca las estructuras de los compuestos azo que producen por reducción las aminas aromáticas indicadas, con $SnCl_2$; *a*) *p*-toluidina y *p*-NH_2-*N,N*-diMeanilina, *b*) una mol de 4,4′-diaminobifenilo y dos moles de ácido 2-hidroxi-5-aminobenzoico. ◀

Los NH_2 se originan en los N del rompimiento del enlace azo.

a)



b)



18.8 RESUMEN DE LA QUÍMICA DE LAS AMINAS

PREPARACIÓN

1. Aminas alifáticas

***a*) Primarias**

Alquilación con S_N2:


amoniaco $RCH_2X + NH_3$


imida $o\text{-}C_6H_4(CO)_2N^-K^+ + RCH_2X$ → RCH_2NH_2

Reducción:


$RC{\equiv}N$

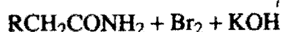

$RCONH_2$


RCH_2NO_2


RCH_2N_3

$\xrightarrow{:H^-}$ RCH_2NH_2

Transposición:


$RCH_2CONH_2 + Br_2 + KOH$


RCH_2CON_3 (Δ)


$RCH_2CONHOH + H^+$

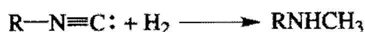
→ RCH_2NH_2

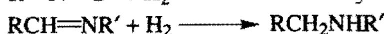
***b*) Secundarias**

Alquilación:


$RNH_2 + R'X \longrightarrow RR'NH$

Reducción:


$R{-}N{\equiv}C{:} + H_2 \longrightarrow RNHCH_3$

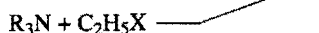

$RCH{=}NR' + H_2 \longrightarrow RCH_2NHR'$

***c*) Terciarias**

Alquilación:


$3RX + NH_3 \longrightarrow R_3N$

***d*) Cuaternarias**


$R_3N + C_2H_5X \longrightarrow (R_3N{-}C_2H_5)^+X^-$

PROPIEDADES

1. Básicas

RCH_2NH_2


$+ HOH \longrightarrow RCH_2NH_3^+OH^-$


$+ HX \longrightarrow RCH_2NH_3^+X^-$


$+ BF_3 \longrightarrow RCH_2NH_2BF_3$

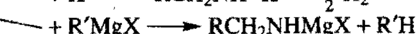
2. Cationes metálicos


$+ Ag^+ \longrightarrow Ag(RCH_2NH_2)_2^+$


$+ Cu^{2+} \longrightarrow Cu(RCH_2NH_2)_4^{2+}$

3. Ácidas


$+ K \longrightarrow RCH_2NH^-K^+ + \frac{1}{2}H_2$


$+ R'MgX \longrightarrow RCH_2NHMgX + R'H$

4. Sitios electrofílicos


$+ R'CH{=}O \longrightarrow R'CH{=}NCH_2R$


$+ R'COX$ o $(R'CO)_2O \longrightarrow R'CONHCH_2R$


$+ CHCl_3 + KOH \longrightarrow R{-}N{\equiv}C{:}$


$+ HNO_2 \longrightarrow N_2 + ROH + HOH$


$+ ArSO_2Cl \longrightarrow ArSO_2NHCH_2R$

$RR'NH$

1. Sitios electrofílicos


$+ R'COX$ o $(R'CO)_2O \longrightarrow R'CONHRR'$


$+ HNO_2 \longrightarrow RR'N{-}NO$


$+ ArSO_2Cl \longrightarrow ArSO_2NRR'$

R_3N

$+ RX \longrightarrow R_4N^+X^-$

$+ O_2^{2-} \longrightarrow R_3N{-}O$

$(R_3N{-}C_2H_5)^+X^-$

$+ Ag_2O \longrightarrow (R_3NC_2H_5)^+OH^- \xrightarrow{\Delta} C_2H_4 + R_3N$

2. Aminas aromáticas

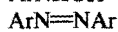
***a*) Primarias**

Reducción:


$ArNO_2$


$ArNO$

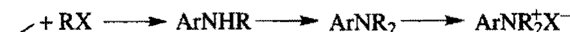

$ArNHOH$


$ArN{=}NAr$

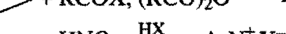

$ArNHNHAr$

$\xrightarrow[Sn,\ HCl]{H_2\ o}$ $ArNH_2$

$ArNH_2$ / $PhNH_2$

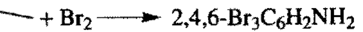

$+ RX \longrightarrow ArNHR \longrightarrow ArNR_2 \longrightarrow ArNR_3^+X^-$


$+ RCOX, (RCO)_2O \longrightarrow RCONHAr$


$+ HNO_2 \xrightarrow{HX} ArN_2^+X^-$


$+ RCH{=}O \longrightarrow RCH{=}NAr$


$+ Br_2 \longrightarrow 2,4,6\text{-}Br_3C_6H_2NH_2$

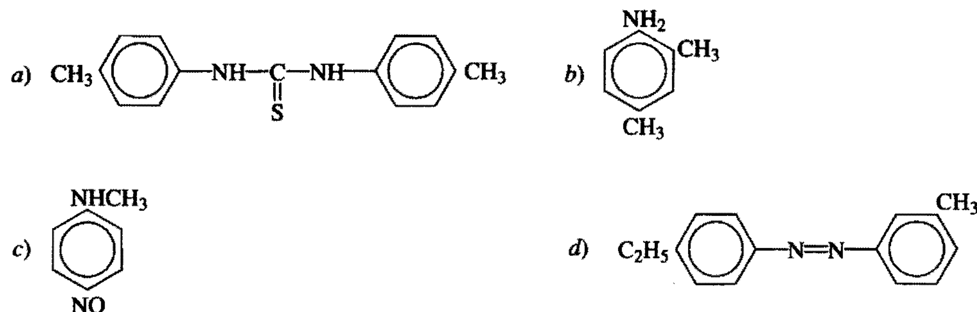

$+ H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} p\text{-}H_3\overset{+}{N}C_6H_4SO_3^-$

***b*) Secundarias**


$ArNH_2 + RX \longrightarrow ArNHR \xrightarrow{HNO_2} ArNR(NO)$

Problemas complementarios

Problema 18.34 Escriba una fórmula estructural para *a*) la *N,N'*-di-*p*-tolil-tioúrea, *b*) 2,4-xilidina, *c*) *N*-metil-*p*-nitrosoanilina, *d*) 4-etil-3'-metilazobenceno. ◀



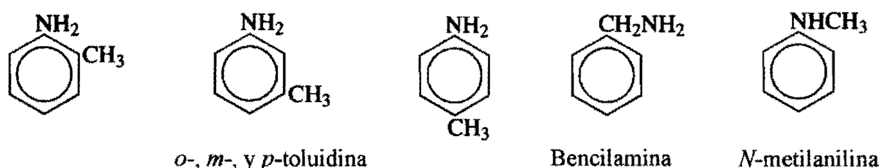
Problema 18.35 Dé el nombre de: *a*) $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$, *b*) $CH_3NHCH_2CH_3$, *c*) $NH_2CH_2CH_2CH(NH_2)CH_3$, *d*) $NH_2CH_2CH_2OH$, *e*) $(CH_3)_3CNHC(CH_3)_3$, *f*) $NH_2CH_2CH_2NH_2$, *g*) *p*-$C_6H_4(NH_2)_2$. ◀

a) 2-fenil-1-aminoetano o *β*-feniletilamina *b*) metiletilamina, *c*) 1,3-diaminobutano, *d*) 2-aminoetanol, *e*) di-*ter*-butilamina, *f*) 1,2-etanodiamina o etilendiamina, *g*) *p*-fenilendiamina o 1,4-bencenodiamina.

Problema 18.36 Dé la estructura de *a*) 3-(*N*-metilamina)-1-propanol, *b*) etil-3-(*N*-metilamino)-2-buteno-ato, *c*) 2-*N,N*-dimetilaminobutano, *d*) alilamina. ◀



Problema 18.37 Dé las estructuras y nombres de cinco aminas aromáticas con la fórmula molecular C_7H_9N. ◀

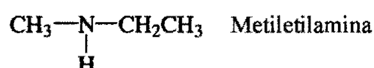


Problema 18.38 Un compuesto C_3H_9N es una amina secundaria. Deduzca su estructura. ◀

Como el compuesto es una amina secundaria, tiene que poseer grupos R y un H unidos a un N:



Al remover el N—H del C_3H_9N, se obtiene el C_3H_8, que tiene que estar dividido entre dos grupos R. Éstos solamente pueden ser un metil y un grupo etilo. El compuesto es



Problema 18.39 En cada caso, dé el producto de la reacción:

a) C_2H_5Br + exceso de NH_3 *b*) $CH_2{=}CHCN + H_2/Pt$ (Acrilonitrilo) *c*) *n*-butiramida + Br_2 + KOH

d) Dimetilamina + HONO *e*) Etilamina + $CHCl_3$ + KOH ◀

a) $CH_3CH_2NH_2$ *b*) $CH_3CH_2CH_2NH_2$ *c*) $CH_3CH_2CH_2NH_2$ *d*) $Me_2NN{=}O$

e) $CH_3CH_2\overset{+}{N}{\equiv}\overset{-}{C}:$

Problema 18.40 ¿Cuál es el producto orgánico cuando la *n*-propilamina se trata con *a*) $PhSO_2Cl$, *b*) exceso de $CH_3CH_2CH_2Cl$, *c*) clorobenceno, *d*) exceso de CH_3I y después Ag_2O y calor? ◀

a) *N*-(*n*-propil)bencensulfonamida, $PhSO_2NHCH_2CH_2CH_3$; *b*) cloruro de tetra-*n*-propilamonio; *c*) no hay reacción; *d*) propeno y trimetilamina.

Problema 18.41 ¿Cuál es el producto de la hidrogenación catalítica de *a*) oxima de acetona, *b*) propano-1,3-dinitrilpropano, *c*) propanal y metilamina? ◀

a) Isopropilamina *b*) 1,5-diaminopentano *c*) $CH_3CH_2CH_2NHCH_3$.

Problema 18.42 Muestre los pasos en las siguientes síntesis:

a) Etilamina ⟶ Metiletilamina
b) Etilamina ⟶ Dimetiletilamina
c) Cloruro de *n*-propilo ⟶ Isopropilamina
d) Anilina ⟶ *p*-aminobencensulfonamida (**sulfanilamida**) ◀

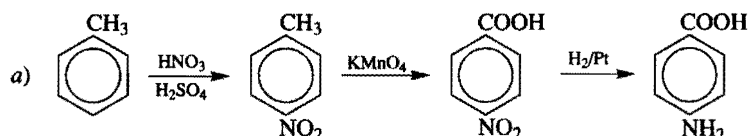
a) $CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow[KOH]{CHCl_3} CH_3CH_2\overset{+}{N}\overset{-}{C} \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3CH_2N(H)CH_3$

b) $CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow[HCOOH]{H_2C=O} CH_3CH_2N(CH_3)_2$

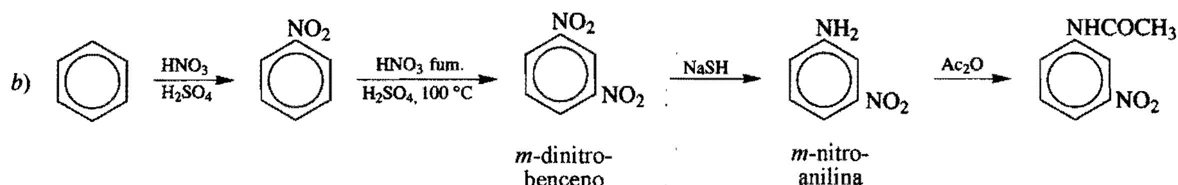
c) $CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow[alc.]{KOH} CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CHBrCH_3 \xrightarrow{NH_3} CH_3CH(NH_2)CH_3$

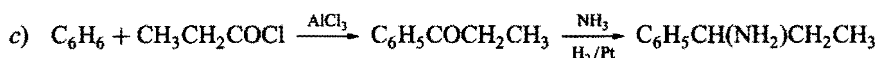
d) $C_6H_5NH_2 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} C_6H_5NHCOCH_3 \xrightarrow[\text{(ácido clorosulfónico)}]{ClSO_2OH} p\text{-}CH_3CONHC_6H_4SO_2Cl \xrightarrow{NH_3} p\text{-}CH_3CONHC_6H_4SO_2NH_2 \xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ H_3O^+} p\text{-}H_2NC_6H_4SO_2NH_2$

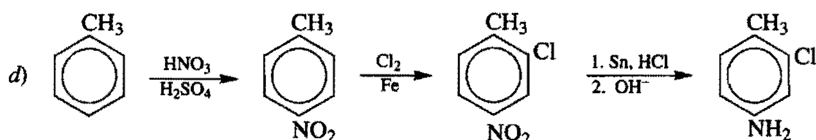
Problema 18.43 Establezca los pasos en las síntesis de los siguientes compuestos a partir de C_6H_6, $C_6H_5CH_3$ y cualquier compuesto alifático fácilmente disponible: *a*) ácido *p*-aminobenzoico, *b*) *m*-nitroacetanilida, *c*) 1-amino-1-fenilpropano, *d*) 4-amino-2-clorotolueno. ◀



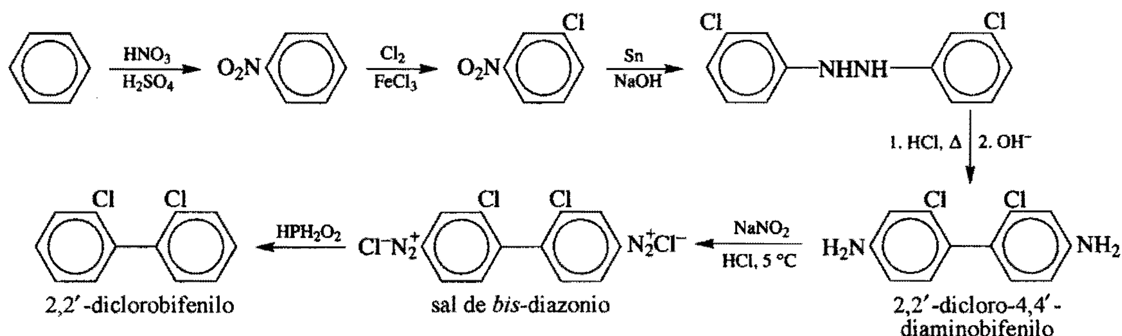
La cadena lateral se oxida cuando un grupo desactivante (NO_2), en lugar del grupo activante (NH_2) está unido al anillo.







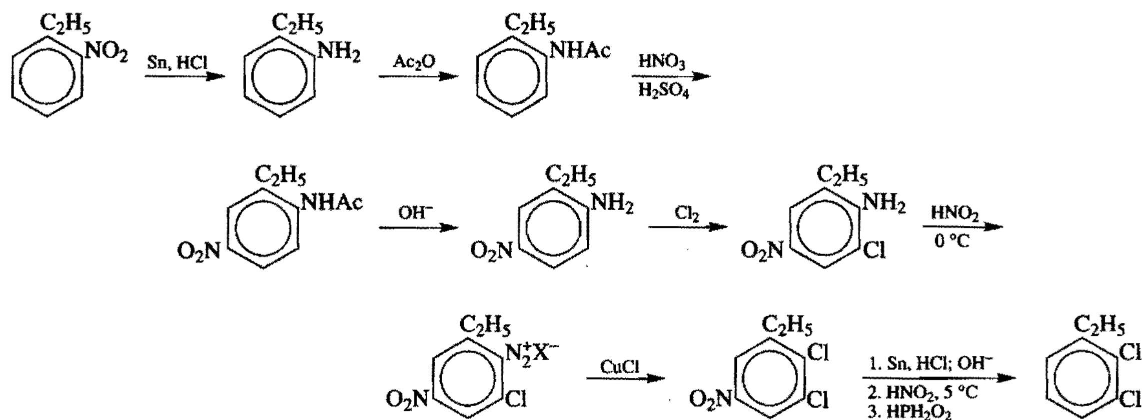
Problema 18.44 Utilice el **reordenamiento de bencidina** para sintetizar el 2,2′-diclorobifenilo a partir del benceno y reactivos inorgánicos. ◀



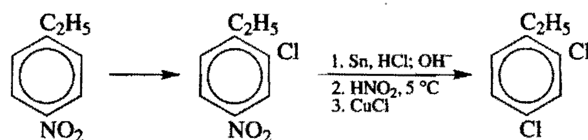
Problema 18.45 Utilice el *o*- o el *p*-nitroetilbenceno y cualquier reactivo inorgánico para sintetizar los seis dicloroetilbencenos isoméricos. No repita las preparaciones de los productos intermedios. ◀

El $—NO_2$ se utiliza como un grupo de bloqueo mediante la secuencia $—NO_2 \longrightarrow —NH_2 \longrightarrow —N_2^+ \longrightarrow —H$, o como una fuente de Cl a través del $—N_2^+ \longrightarrow —Cl$, o se convierte a —NHAc, cuyo efecto orientador supera el de C_2H_5.

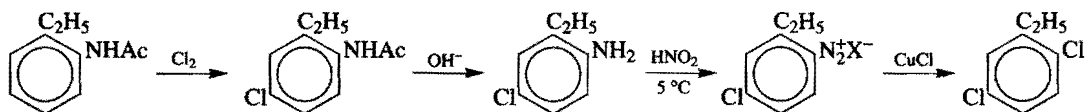
(i) 2,3-dicloroetilbenceno



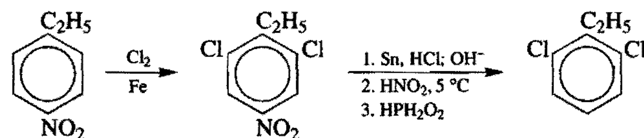
(ii) 2,4-dicloroetilbenceno



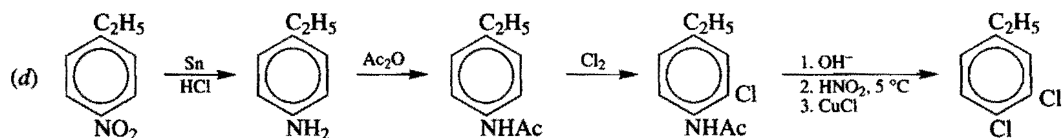
(iii) 2,5-dicloroetilbenceno



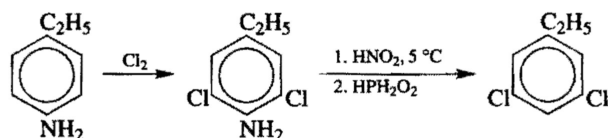
(iv) 2,6-dicloroetilbenceno



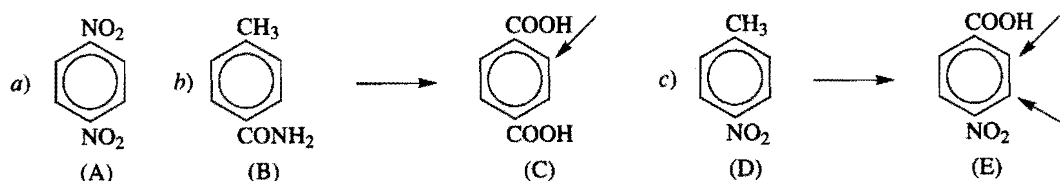
(v) 3,4-dicloroetilbenceno



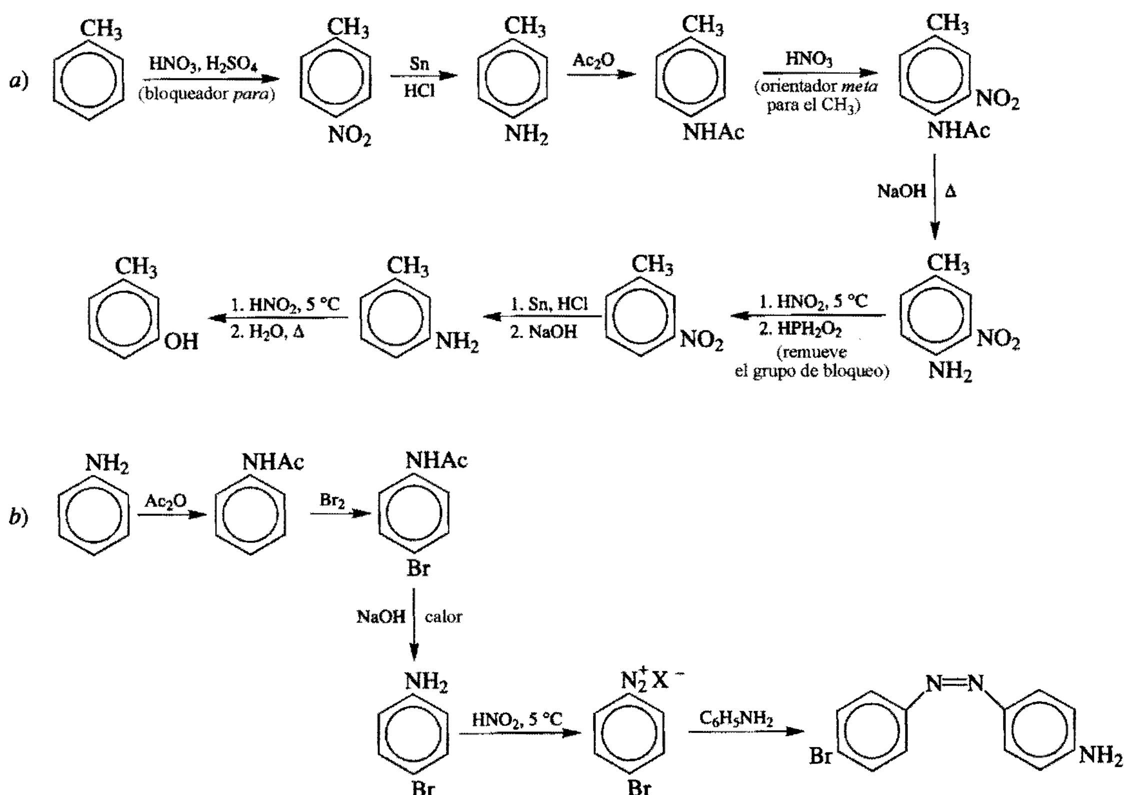
(vi) 3,5-dicloroetilbenceno



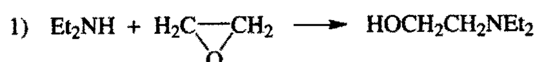
Problema 18.46 Deduzca una posible estructura para cada uno de los siguientes compuestos: *a*) El compuesto (A), $C_6H_4N_2O_4$, no es soluble ni en ácido ni en base diluidos y su momento dipolar es cero. *b*) El compuesto (B), C_8H_9NO, no es soluble en ácido ni en base diluidos. Con el $KMnO_4$ en H_2SO_4, el compuesto (B) se transforma en (C), que está libre de N, es soluble en $NaHCO_3$ en solución acuosa y da solamente un producto mononitrado por la reacción de sustitución. *c*) El compuesto (D), $C_7H_7NO_2$, sufre una oxidación vigorosa para formar el compuesto (E), $C_7H_5NO_4$, que es soluble en $NaHCO_3$ en solución acuosa diluida y forma dos productos isoméricos monoclorados por la reacción de sustitución. ◀

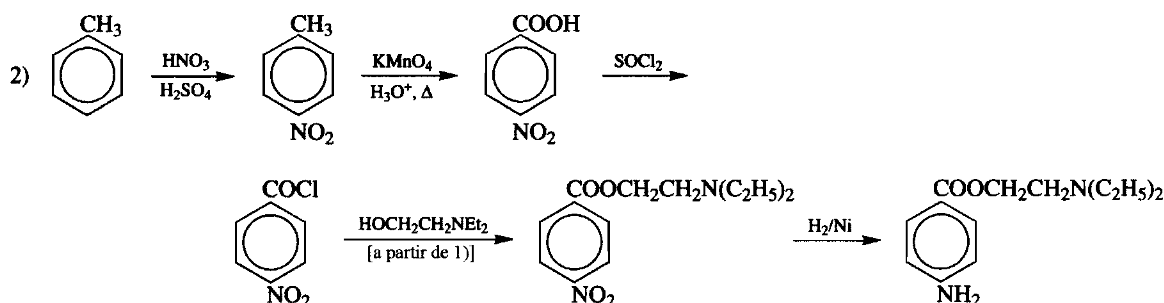


Problema 18.47 Usando reactivos inorgánicos y alifáticos, determine las síntesis de *a*) el *m*-$HOC_6H_4CH_3$ a partir del tolueno, *b*) 4-bromo-4′-aminobenceno a partir de la anilina. ◀



Problema 18.48 Sintetice la novocaína, *p*-$H_2NC_6H_4COOCH_2CH_2NEt_2$, a partir del tolueno y cualquier compuesto alifático con cuatro C o menos. ◀





Problema 18.49 Una amina ópticamente activa se somete a una metilación exhaustiva y a una reacción de eliminación de Hofmann. El alqueno que se obtiene se ozoniza y pasa por reacción de hidrólisis para dar una mezcla equimolar de formaldehído y butanal. ¿Cuál es la amina? ◀

El alqueno es el 1-penteno, $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_3$ ($H_2C{=}O$ $O{=}CHCH_2CH_2CH_3$). La amina es quiral; $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_2CH_3$. La otra posibilidad, el $H_2NCH_2CH_2CH_2CH_3$, no es quiral.

Problema 18.50 Trace un diagrama de flujo para mostrar la separación y recuperación en el rendimiento casi cuantitativo de una mezcla de los compuestos insolubles en agua de benzaldehído (A), *N,N*-dimetilanilina (B), clorobenceno (C), *p*-cresol (D) y ácido benzoico (E). ◀

Véase la figura 18-4

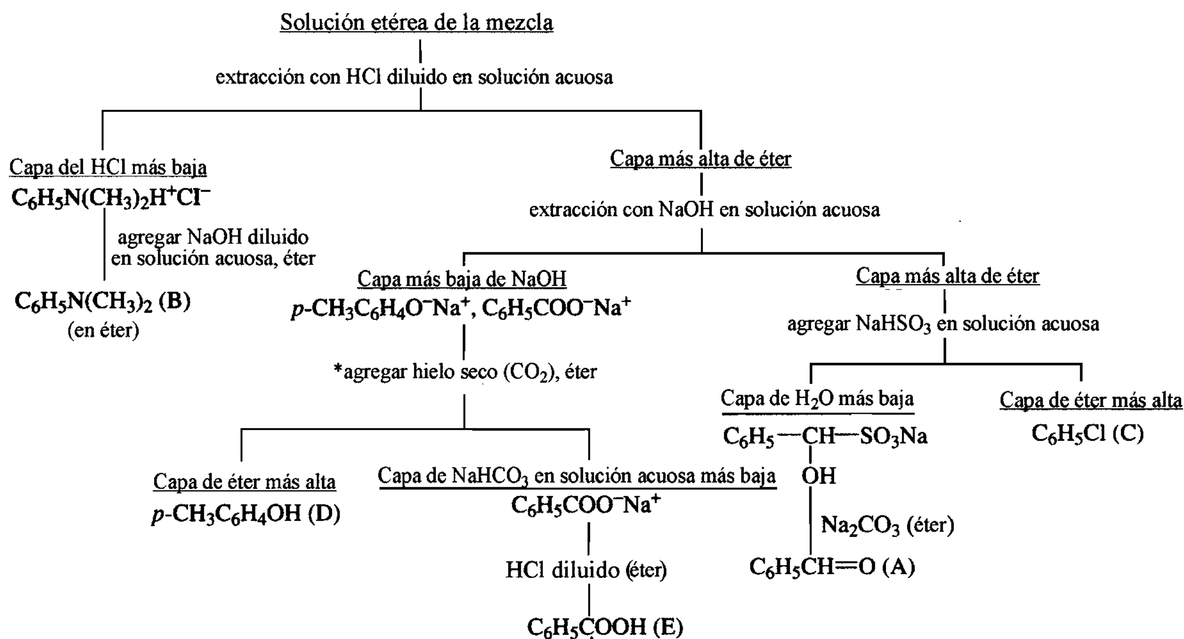
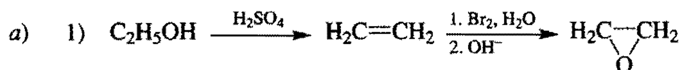


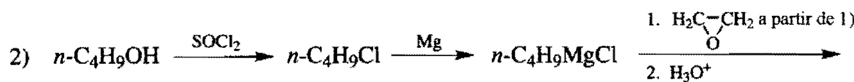
Fig.18-4

* $NaOH + CO_2$ dan $NaHCO_3$, en el cual se disuelven los ácidos carboxílicos pero los fenoles no.

Problema 18.51 Sintetice los siguientes compuestos a partir de alcoholes con cuatro C o menos, ciclohexanol, y los solventes y reactivos inorgánicos necesarios: *a*) *n*-hexilamina, *b*) N-óxido de trietilamina, *c*) 4-(N-metilamino)heptano, *d*) ciclohexildimetilamina, *e*) ciclopentilamina, *f*) ácido 6-aminohexanoico. ◀

a)



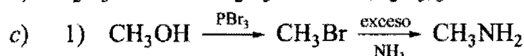


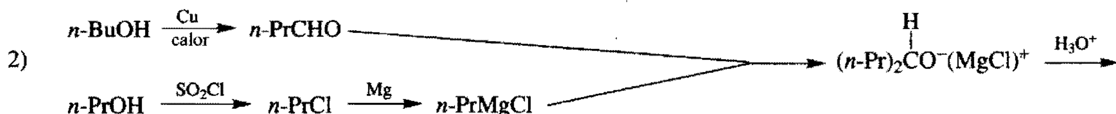


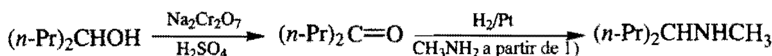
b)



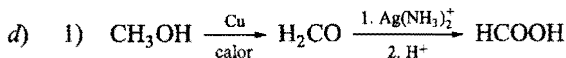
c)





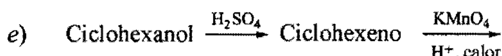


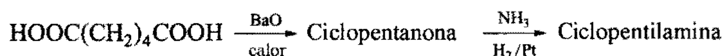
d)



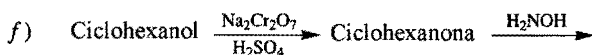


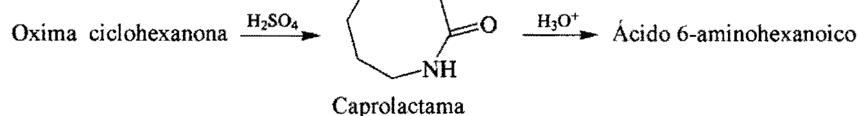
e)





f)



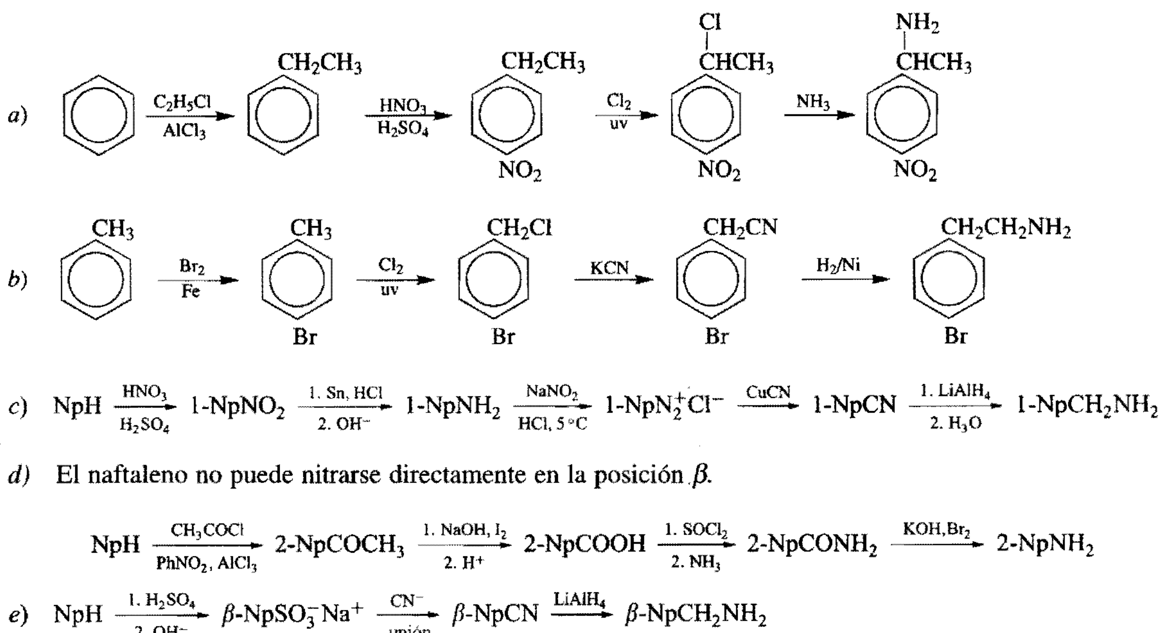


[*Véase* el problema 18.12 *c*)]

Problema 18.52 Utilice reacciones simples y rápidas en tubos de ensayo para distinguir entre *a*) $CH_3CONHC_6H_5$ y $C_6H_5CONH_2$, *b*) $C_6H_5NH_3^+Cl^-$ y $p\text{-}ClC_6H_4NH_2$, *c*) $(CH_3)_4N^+OH^-$ y $(CH_3)_2NCH_2OH$, *d*) $p\text{-}CH_3COC_6H_4NH_2$ y $CH_3CONHC_6H_5$. ◀

a) Con NaOH en solución acuosa caliente, solamente el $C_6H_5CONH_2$ libera NH_3. *b*) El $AgNO_3$ en solución acuosa precipita el AgCl a partir del $C_6H_5NH_3^+Cl^-$. *c*) El CrO_3 se reduce a Cr^{3+} de color verde mediante el $(CH_3)_2NCH_2OH$. El $(CH_3)_4N^+OH^-$ es fuertemente básico al tornasol. *d*) El HCl diluido frío disuelve el $p\text{-}CH_3COC_6H_4NH_2$, que también da positivo en la prueba de yodoformo con NaOI .

Problema 18.53 Sintetice a partir de benceno, tolueno, naftaleno (NpH) y cualquier compuesto alifático o inorgánico: *a*) α-(*p*-nitrofenil)etilamina, *b*) β-(*p*-bromofenil)etilamina, *c*) 1-(α-aminometil)naftaleno, *d*) 2-naftilamina, *e*) β-$NpCH_2NH_2$. ◀



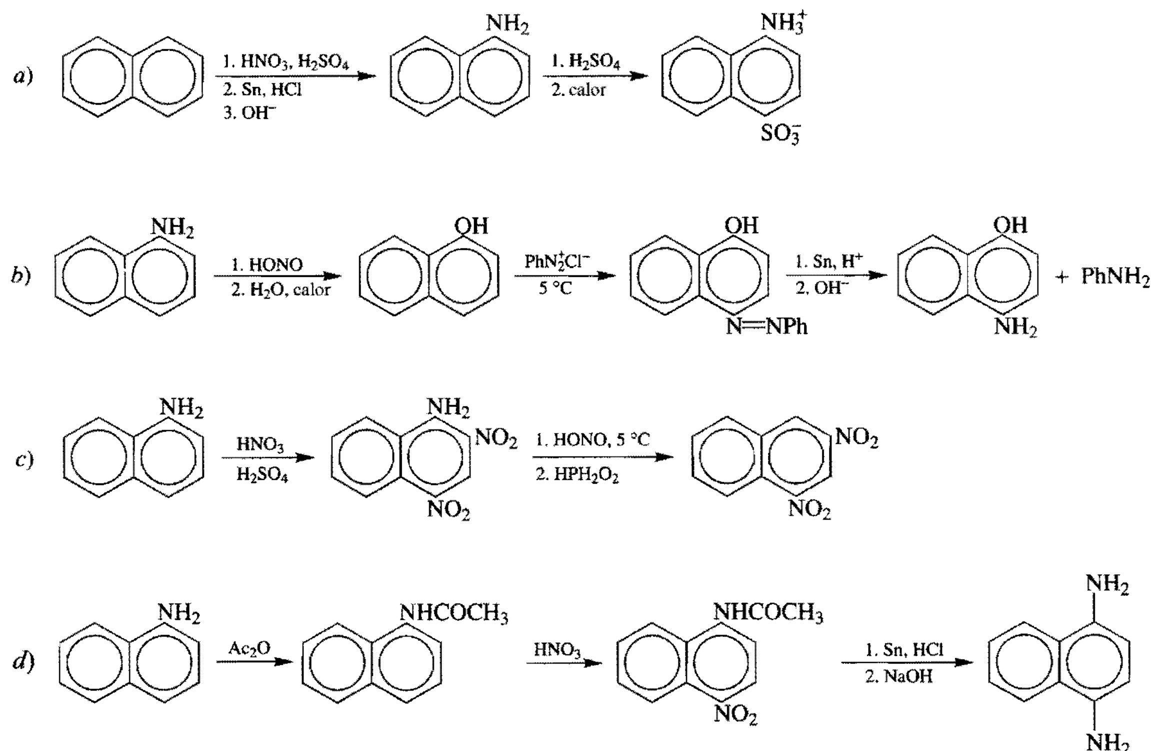
c) $NpH \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} 1\text{-}NpNO_2 \xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ Sn,\ HCl} 1\text{-}NpNH_2 \xrightarrow[HCl,\ 5\,°C]{NaNO_2} 1\text{-}NpN_2^+Cl^- \xrightarrow{CuCN} 1\text{-}NpCN \xrightarrow[2.\ H_3O]{1.\ LiAlH_4} 1\text{-}NpCH_2NH_2$

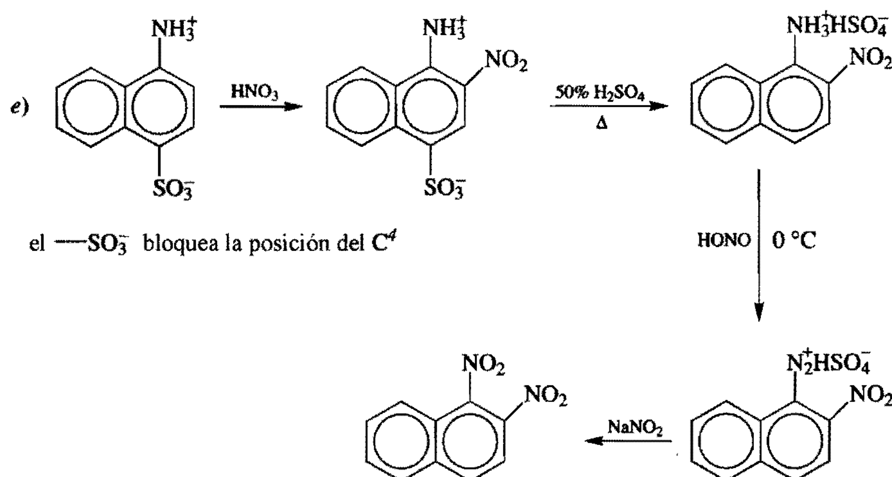
d) El naftaleno no puede nitrarse directamente en la posición β.

$$NpH \xrightarrow[PhNO_2,\ AlCl_3]{CH_3COCl} 2\text{-}NpCOCH_3 \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ NaOH,\ I_2} 2\text{-}NpCOOH \xrightarrow[2.\ NH_3]{1.\ SOCl_2} 2\text{-}NpCONH_2 \xrightarrow{KOH,Br_2} 2\text{-}NpNH_2$$

e) $NpH \xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ H_2SO_4} \beta\text{-}NpSO_3^-Na^+ \xrightarrow[\text{unión}]{CN^-} \beta\text{-}NpCN \xrightarrow{LiAlH_4} \beta\text{-}NpCH_2NH_2$

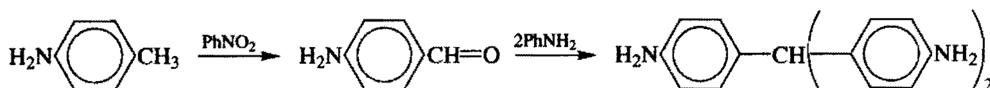
Problema 18.54 Sintetice a partir del naftaleno y algún otro reactivo: *a*) ácido naftiónico (ácido 4-amino-1-naftalenosulfónico), *b*) 4-amino-1-naftol, *c*) 1,3-dinitronaftaleno, *d*) 1,4-diaminonaftaleno, *e*) 1,2-dinitronaftaleno. No repita la síntesis de ningún compuesto. ◀



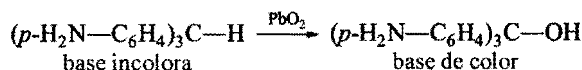


Problema 18.55 En presencia del $C_6H_5NO_2$, dos moles de $C_6H_5NH_2$ reaccionan con una mol de *p*-toluidina para dar un triarilmetano que se convierte en el colorante **para-rosanilina** (Rojo básico 9) por la reacción con el PbO_2 seguido por ácido. Muestre los pasos que indican la función de *a*) nitrobenceno, *b*) PbO_2, *c*) HCl. ◀

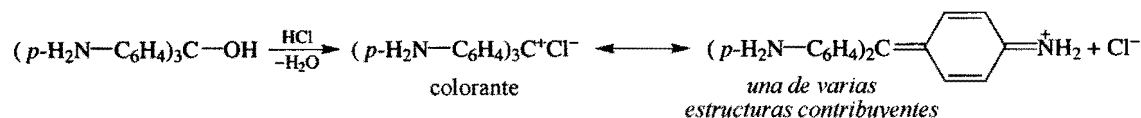
a) El nitrobenceno oxida el CH_3 de la *p*-toluidina a CHO, cuyo O se elimina con los H en posición *para* de las dos moléculas de $C_6H_5NH_2$, para formar el *p*-triaminotrifenilmetano (una base incolora).



b) El PbO_2 oxida el trifenilmetano a un trifenilmetanol.



c) El HCl protona el OH, haciendo posible de ese modo la pérdida de H_2O para formar Ar_3C^+ cuya carga + se deslocaliza hacia los tres N. La deslocalización de electrones es responsable de la absorción de luz en el espectro visible, produciendo así el color.

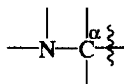


Problema 18.56 ¿Cómo se pueden distinguir la *N*-metilanilina y la *o*-toluidina a través de la espectroscopia del ir? ◀

La *o*-toluidina es una amina primaria y tiene un par de picos (estiramientos simétricos y antisimétricos) en la región de estiramiento N—H. La *N*-metilanilina es una amina secundaria y solamente tiene un pico.

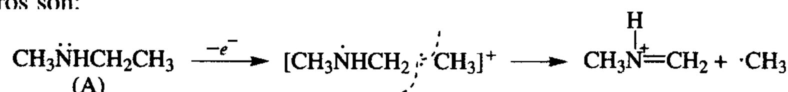
Problema 18.57 Las aminas A, B, D y E tienen los picos del ion padre en *m/e* = 59. Los picos más prominentes de cada una están en los valores *m/e* de 44 para A y B, 30 para D y 58 para E. Dé la estructura de cada amina y la del ion que da origen al pico más prominente para cada una de ellas. ◀

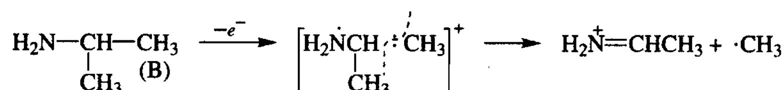
Como el pico padre es *m/e* = 59, la fórmula es C_3H_9N. La principal fragmentación de las aminas es un enlace en los carbonos α,



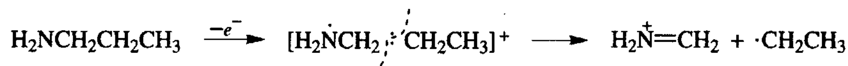
Un enlace C—C es más débil y se rompe con más facilidad y con más frecuencia que el enlace C—H. Las aminas A y B pierden, ambas, un grupo CH_3 (m = 15); 59 – 15 = 44.

Los dos isómeros son:

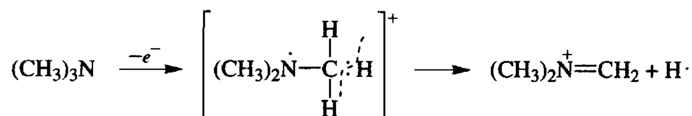




La amina D pierde un CH_2CH_3 (59 – 29 = 30).



La amina E pierde un H (59 – 1 = 58).



Problema 18.58 ¿Qué compuesto, con estructura C_3H_7NO, tiene el siguiente espectro de rmn: δ = 6.5, singulete amplio (dos H), δ = 2.2, cuarteto (dos H) y δ = 1.2, triplete (tres H)? ◀

La razón de integración 2 : 2 : 3 explica los siete H. los picos en δ = 2.2 y δ = 1.2 corresponden al —CH_2CH_3, como se indica con el fraccionamiento, y el grupo se une al grupo C= O, como se muestra con el valor δ = 2.2 para el H en el CH_2. El singulete amplio en δ = 6.5 son los H de una amida. El compuesto es el $CH_3CH_2CONH_2$, propanamida.

Problema 18.59 Determine la estructura de un compuesto ($C_9H_{11}NO$) soluble en HCl diluido y que da positivo en una prueba de Tollens. Su espectro ir muestra una banda fuerte en 1695 cm^{-1} pero ninguna banda en la región de 3300 a 3500 cm^{-1}. El protón desacoplado del espectro del ^{13}C muestra seis señales que presentarían el siguiente patrón de fragmentación en el espectro del ^{13}C acoplado: un cuarteto, dos singuletes y tres dobletes, uno de los cuales estaría muy desprotegido o muy campo abajo. ◀

El resultado positivo en la prueba de Tollens, la banda en 1695 cm^{-1} y el doblete desprotegido campo abajo son consistentes con un grupo CHO. La basicidad y la ausencia de una banda de estiramiento de N—H indican un grupo amino terciario, —$N(CH_3)_2$ (los CH_3 dan el cuarteto). Los cinco grados de insaturación señalan la presencia de un anillo de benceno y un grupo C=O, y los dos singuletes muestran que el anillo es disustituido. Como los otros dos dobletes deben formarse a partir de los otros cuatro carbonos del anillo, existen dos pares de C equivalentes del anillo, y los dos sustituyentes tienen que ser *para*. El compuesto es el *p*-dimetilaminobenzaldehído, $(CH_3)_2NC_6H_4CHO$.

Problema 18.60 ¿Qué compuesto resulta de tratar la sal de diazonio de la *p*-toluidina con polvo de cobre y bronce? ◀

4,4′-dimetilbifenilo (**reacción de Gatterman**).

CAPÍTULO 19

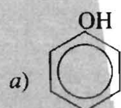
Compuestos fenólicos

19.1 INTRODUCCIÓN

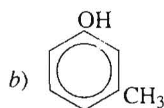
NOMENCLATURA

Los **fenoles** (ArOH) y los alcoholes (ROH) son similares en sus propiedades pero sus diferencias son bastante evidentes como para considerar a los fenoles como una serie homóloga separada.

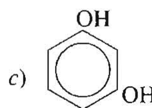
Problema 19.1 Nombre los siguientes fenoles por el sistema de la IUPAC: ◄

a) 

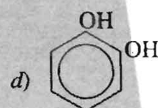
Fenol

b) 

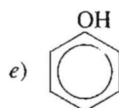
m- cresol

c) 

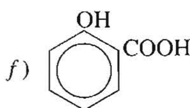
Resorcinol

d) 

Catecol

e) 

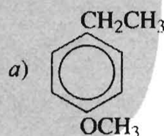
Hidroquinona

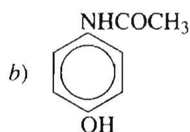
f) 

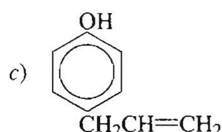
Ácido salicílico

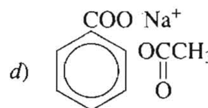
a) Hidroxibenceno, *b)* *m*-hidroxitolueno, *c)* 1,3-dihidroxibenceno, *d)* 1,2-dihidroxibenceno, *e)* 1,4-dihidroxibenceno, *f)* ácido *o*-hidroxibenzoico.

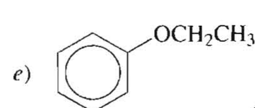
Problema 19.2 Dé el nombre de los siguientes compuestos:

a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

◄

a) *p*-metoxietilbenceno, *b*) *p*-hidroxiacetanilida, *c*) *p*-alilfenol, *d*) acetilsalicilato de sodio (sal de aspirina), *e*) etoxibenceno o fenetol.

PROPIEDADES FÍSICAS

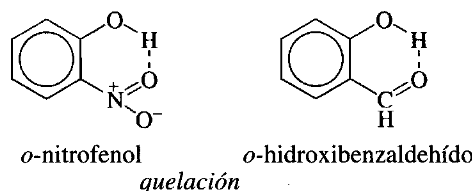
Problema 19.3 En comparación con el tolueno, el fenol *a*) tiene un punto de ebullición más alto y *b*) es más soluble en H_2O. Explique estas propiedades. ◀



a) Puente de H intermolecular *b*) Puente de H con H_2O

Problema 19.4 Explique el punto de ebullición más bajo y la menor solubilidad en H_2O del *o*-nitrofenol y del *o*-hidroxibenzaldehído, en comparación con sus isómeros *m* y *p*. ◀

En algunos fenoles *orto*-sustituidos, el puente de H intramolecular (quelación) forma un anillo de seis miembros. Esto inhíbe el puente de H con agua y reduce la solubilidad en ella. Como la quelación disminuye la atracción *inter*molecular del puente de H que se encuentra presente en los isómeros *meta* y *para*, el punto de ebullición desciende.



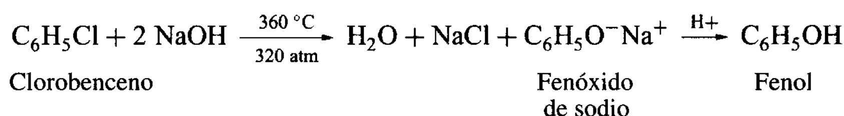
o-nitrofenol *o*-hidroxibenzaldehído
quelación

La mayor solubilidad en H_2O de los isómeros *meta* y *para* se debe a la coasociación con las moléculas de agua a través del puente de H.

19.2 PREPARACIÓN

MÉTODOS INDUSTRIALES

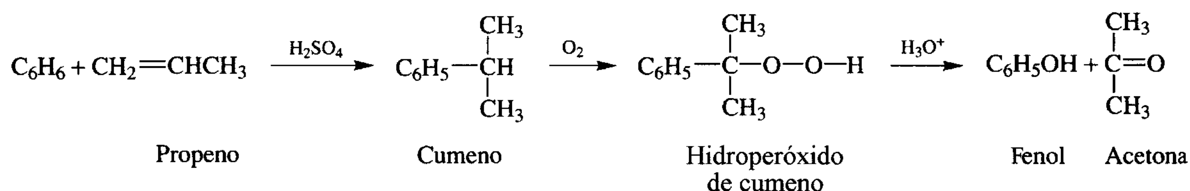
1. **Proceso Dow [a través del mecanismo de benceno** (sección 11.3)]



$$C_6H_5Cl + 2\,NaOH \xrightarrow[320\text{ atm}]{360\text{ °C}} H_2O + NaCl + C_6H_5O^-Na^+ \xrightarrow{H+} C_6H_5OH$$

Clorobenceno — Fenóxido de sodio — Fenol

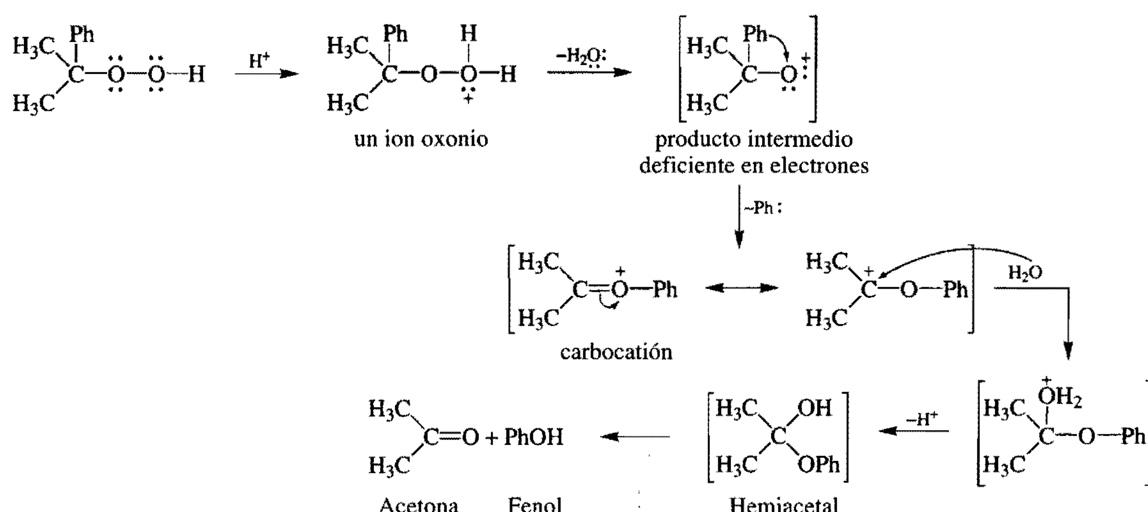
2. **A partir del hidroperóxido de cumeno**



$$C_6H_6 + CH_2{=}CHCH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5{-}CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_6H_5{-}C(CH_3)_2{-}O{-}O{-}H \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_5OH + (CH_3)_2C{=}O$$

Propeno — Cumeno — Hidroperóxido de cumeno — Fenol — Acetona

Problema 19.5 Dé un mecanismo para la transposición catalizada con ácido del hidroperóxido de cumeno que implica un producto intermedio con un O deficiente en electrones (como el R^+). ◀



La transposición del Ph puede estar sincronizado con la pérdida del H_2O.

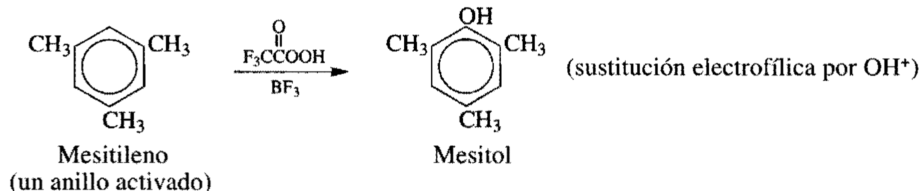
3. Fusión alcalina de sales de arilsulfonato

MÉTODOS DE LABORATORIO

1. Hidrólisis de sales de diazonio (sección 18.7)

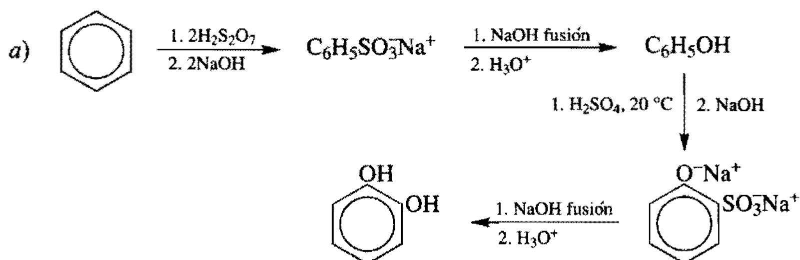
2. Sustitución nucleofílica aromática de halogenuros de nitro arilo (*veáse* la sección 11.3)

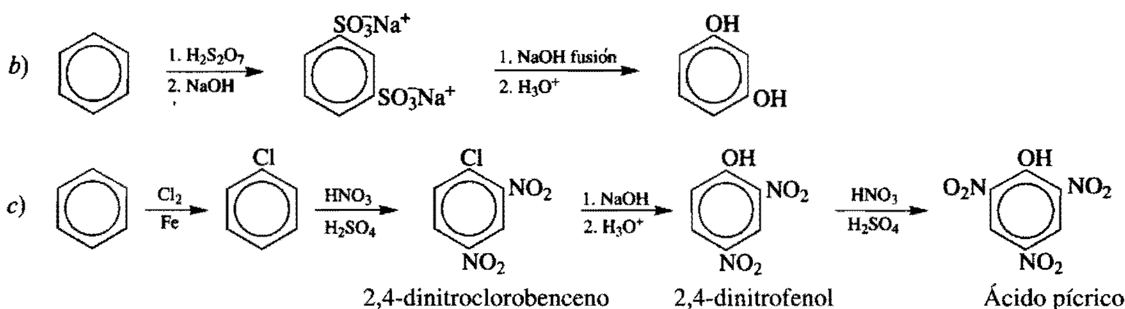
3. Oxidación del anillo (con ácido trifluoroperoxiacético, $F_3C\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}$—OOH)



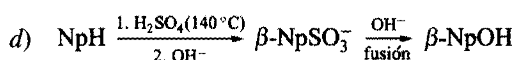
Problema 19.6 Establezca las reacciones y los reactivos para las síntesis industriales de los siguientes compuestos, a partir de benceno, naftaleno (NpH) y reactivos inorgánicos: *a*) catecol, *b*) resorcinol, *c*) ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol), *d*) β-naftol (β-NpOH). ◀

a)

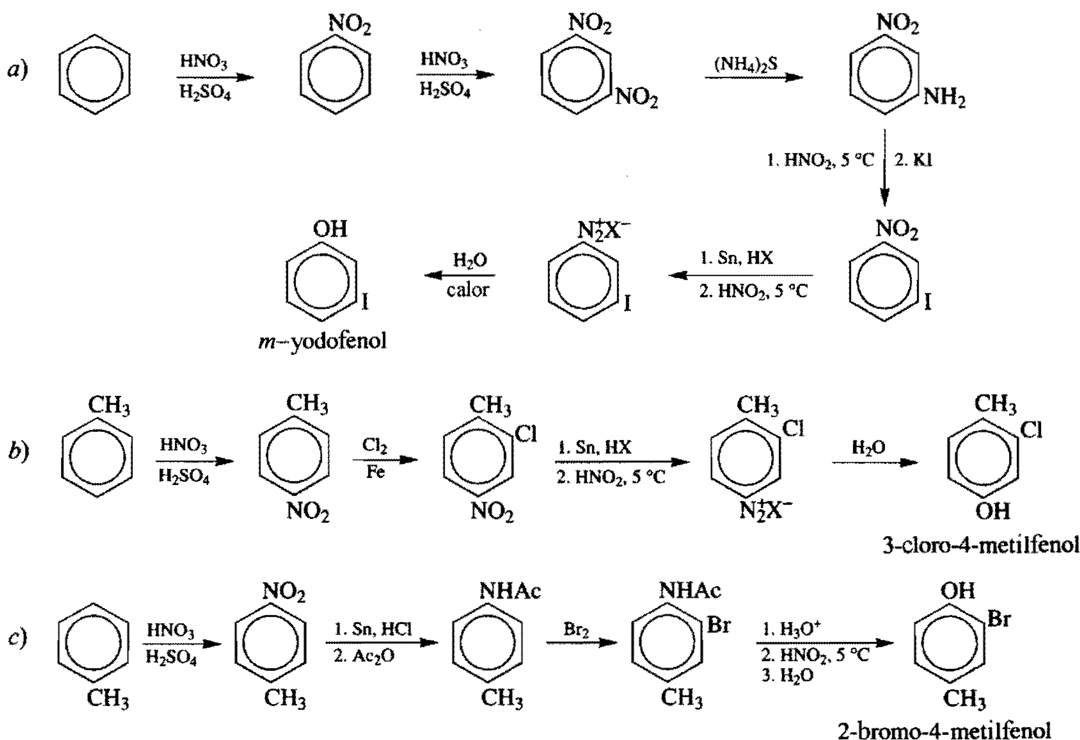




La nitración directa del fenol conduce a una oxidación excesiva y a la destrucción de material porque el HNO_3 es un agente oxidante fuerte y el OH activa el anillo.



Problema 19.7 Diseñe síntesis de laboratorio prácticas de los siguientes fenoles a partir del benceno o del tolueno y cualquier compuesto inorgánico o alifático: *a*) *m*-yodofenol, *b*) 3-cloro-4-metilfenol, *c*) 2-bromo-4-metilfenol. ◀



19.3 PROPIEDADES QUÍMICAS

REACCIONES DEL H *DEL GRUPO* OH

1. Acidez

Los fenoles son ácidos débiles ($pK_a = 10$):

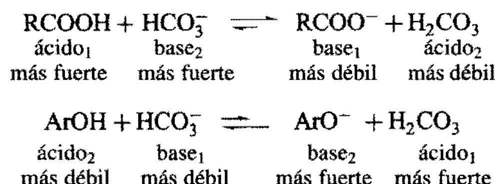


$$ArOH + H_2O \rightleftharpoons ArO^- + H_3O^+$$

que forman sales con NaOH en solución acuosa pero no con el $NaHCO_3$ en solución acuosa.

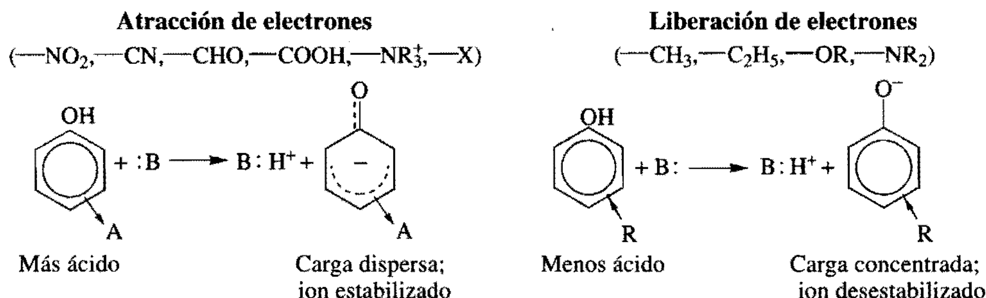
Problema 19.8 ¿Por qué la solución acuosa de $NaHCO_3$ disuelve el RCOOH pero no el PhOH? ◀

En ambos casos, el producto sería el ácido carbónico ($pK_a = 6$), que es un ácido más fuerte que los fenoles ($pK_a = 10$), pero más débil que los ácidos carboxílicos ($pK_a = 4.5$). El equilibrio entre ácido y base se encuentra hacia el ácido y la base más débiles.



Problema 19.9 ¿Cuáles son los efectos sobre la fuerza de ácido de los fenoles de los sustituyentes *a*) que atraen electrones y *b*) que liberan electrones? ◀

a) Los sustituyentes que atraen electrones dispersan cargas negativas y, por consiguiente, estabilizan el ArO^- y aumentan la acidez del ArOH. *b*) Los sustituyentes que liberan electrones concentran la carga negativa en O, desestabilizan al ArO^- y reducen la acidez del ArOH.



Problema 19.10 Explique los siguientes valores de acidez relativa en términos de los efectos de resonancia e inductivos:



a) $p\text{-}O_2NC_6H_4OH > m\text{-}O_2NC_6H_4OH > C_6H_5OH$



b) $m\text{-}ClC_6H_4OH > p\text{-}ClC_6H_4OH > C_6H_5OH$ ◀

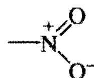
a) El $—NO_2$ atrae electrones y fortalece el ácido. Su efecto de resonancia, que se presenta solamente en las posiciones *orto* y *para*, predomina sobre su efecto inductivo, el cual también ocurre desde la posición *meta*. Otros sustituyentes en esta categoría son



b) El Cl retira electrones por inducción. Este efecto disminuye con el aumento en la distancia entre el Cl y el OH. La posición *meta* está más cerca que la posición *para* y el *m*-Cl refuerza más el ácido que el *p*-Cl. Otros sustituyentes en esta categoría son F, Br, I, $\overset{+}{N}R_3$.

Problema 19.11 Asigne los números desde 1 para el MENOR hasta 4 para el MAYOR para indicar la fuerza de ácido relativa en los siguientes grupos: *a*) fenol, *m*-clorofenol, *m*-nitrofenol, *m*-cresol; *b*) fenol, ácido benzoico, *p*-nitrofenol, ácido carbónico; *c*) fenol, *p*-clorofenol, *p*-nitrofenol, *p*-cresol; *d*) fenol, *o*-nitrofenol, *m*-nitrofenol, *p*-nitrofenol; *e*) fenol, *p*-clorofenol, 2,4,6-triclorofenol, 2,4-diclorofenol; *f*) fenol, alcohol bencílico, ácido bencensulfónico, ácido benzoico. ◀

a) 2, 3, 4, 1. Porque el

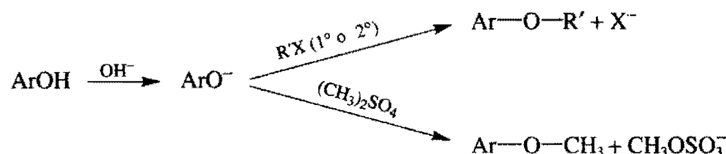


tiene + en el N y posee un mayor efecto inductivo para atraer electrones que el Cl.

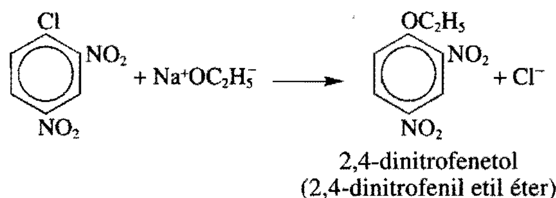
b) 1, 4, 2, 3.
c) 2, 3, 4, 1. El efecto de resonancia de p-NO_2 excede el efecto inductivo del p-Cl. El p-CH_3 libera electrones.
d) 1, 3, 2, 4. El puente de H intramolecular hace que el isómero *o* sea más débil que el isómero *p*.
e) 1, 2, 4, 3. El aumento en la cantidad de grupos que atraen electrones aumenta la acidez.
f) 2, 1, 4, 3.

FORMACIÓN DE ÉTERES

1. Síntesis de Williamson

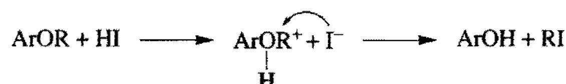


2. Sustitución nucleofílica aromática



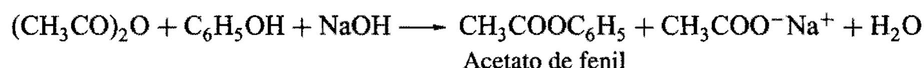
Problema 19.12 ¿Por qué el clivaje de los ariléteres, ArOR, con HI produce solamente ArOH y RI? ◀

El desplazamiento del tipo S_N2 del ion onio del éter ocurre solamente en el C del grupo R, no en el C del grupo Ar.



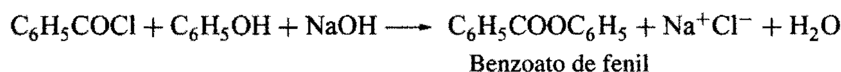
FORMACIÓN DE ÉSTERES

Los ésteres de fenilo (RCOOAr) no se forman directamente a partir del RCOOH. En cambio, los cloruros de ácido o los anhídridos de ácido reaccionan con el ArOH en presencia de una base fuerte.



$$(CH_3CO)_2O + C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow CH_3COOC_6H_5 + CH_3COO^-Na^+ + H_2O$$

Acetato de fenil

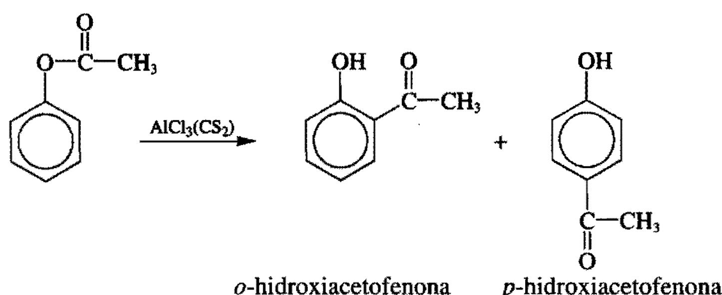


$$C_6H_5COCl + C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5COOC_6H_5 + Na^+Cl^- + H_2O$$

Benzoato de fenil

El OH^- convierte el ArOH a ArO^- que es más nucleofílico y, además, neutraliza los ácidos formados.

Problema 19.13 El acetato de fenilo sufre la **transposición de Fries** con el $AlCl_3$ para formar hidroxiacetofenona *orto* y *para*. El isómero *orto* se separa de la mezcla por su volatilidad con el vapor. ◀



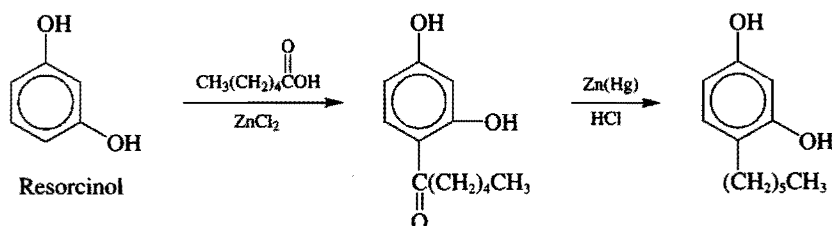
o-hidroxiacetofenona *p*-hidroxiacetofenona

a) Explique la volatilidad del vapor del isómero en posición *orto*, omita la del que está en posición *para*. *b*) ¿Por qué el isómero *para* predomina a temperaturas bajas, mientras que el isómero *orto* predomina a temperaturas más altas? *c*) Aplique esta reacción a la síntesis del antiséptico 4-*n*-hexilresorcinol, usando resorcinol, compuestos alifáticos y cualquier reactivo inorgánico necesario. ◀

a) El isómero *orto* tiene una presión de vapor más alta debido a la quelación, O—H---O═C (*véase* el problema 19.4). En el isómero *para* existe puente de H intermolecular con (H_2O).

b) El isómero *para* (producto de velocidad controlada) es el producto exclusivo a 25 °C porque tiene un $\Delta H^{\ddagger}$ más bajo y se forma más rápidamente. Su formación es reversible, a diferencia del isómero *orto* que se estabiliza mediante la quelación. Aunque tiene un $\Delta H^{\ddagger}$ más alto, el isómero *orto* (producto controlado en el equilibrio) es el producto principal a 165 °C porque es más estable.

c) Dos grupos OH activantes en posiciones *meta* se refuerzan entre sí en la sustitución electrofílica y permiten reacciones de Friedel-Crafts de resorcinol directamente con el RCOOH y el $ZnCl_2$.

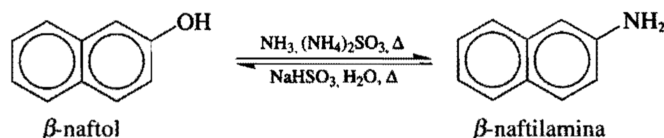


DESPLAZAMIENTO DEL GRUPO OH

Los fenoles se asemejan a los halogenuros de alquilo en que el grupo funcional se resiste al desplazamiento. A diferencia del ROH, los fenoles no reaccionan con HX, $SOCl_2$ o halogenuros de fósforo. Los fenoles se reducen a hidrocarburos, pero la reacción se utiliza para determinar la estructura y no para síntesis.


$$ArOH + Zn \xrightarrow{\Delta} ArH + ZnO \quad (\textit{rendimientos deficientes})$$

REACCIÓN DE BUCHERER PARA INTERCONVERTIR LOS NAFTALENOS β-NH_2 *Y* β-OH

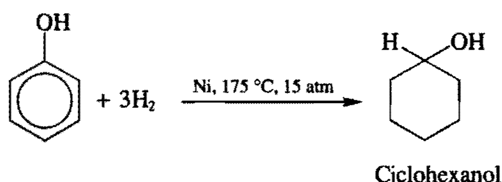


β-naftol β-naftilamina

La rápida disponibilidad del β-naftol [*véase* el problema 19.6 *d*)] hace de este un buen método para sintetizar la β-naftilamina.

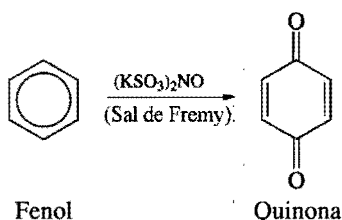
REACCIONES DEL ANILLO DEL BENCENO

1. Hidrogenación



Ciclohexanol

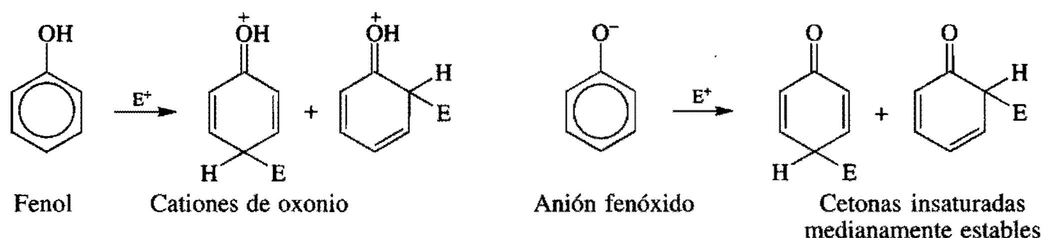
2. Oxidación a quinonas



Fenol   Quinona

3. Sustitución electrofílica

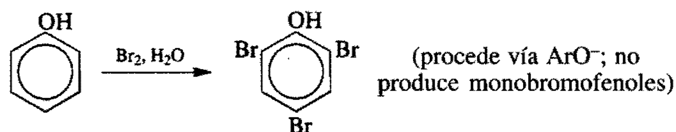
El —OH, e incluso aún más el —O⁻ (**fenóxido**) son fuertemente activantes y orientadores *op.*



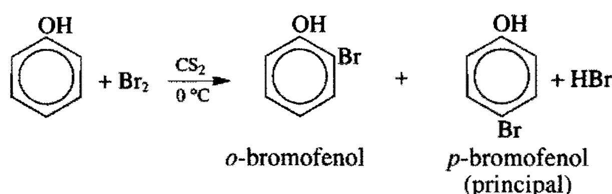
Fenol   Cationes de oxonio   Anión fenóxido   Cetonas insaturadas medianamente estables

Para lograr la monosustitución electrofílica en los fenoles se requieren condiciones moderadas especiales debido a que su alta reactividad favorece tanto la *polisustitución* como la *oxidación.*

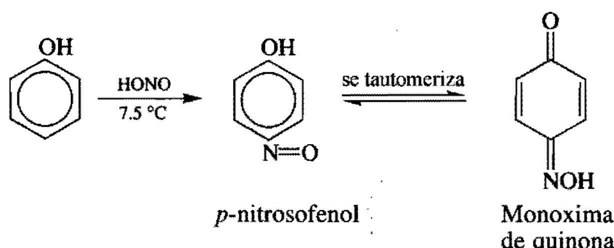
a) Halogenación



La monobromación se logra con solventes no polares como el CS_2 para reducir la electrofilicidad del Br_2 y también para minimizar la ionización del fenol.

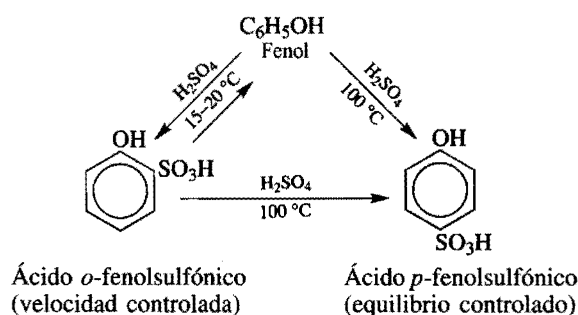


b) Nitrosación.



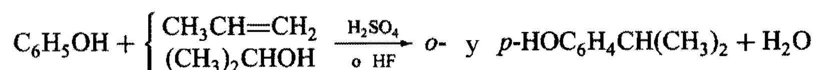
c) Nitración. A partir de la nitración directa del PhOH debido a la oxidación del anillo se obtienen bajos rendimientos del *p*-nitrofenol.

d) Sulfonación.



e) La sal de diazonio se acopla para formar azofenoles (sección 18.7).

f) Alquilación del anillo.



$$C_6H_5OH + \left\{\begin{matrix} CH_3CH{=}CH_2 \\ (CH_3)_2CHOH \end{matrix}\right. \xrightarrow[\text{o HF}]{H_2SO_4} o\text{- y } p\text{-}HOC_6H_4CH(CH_3)_2 + H_2O$$

El RX y el $AlCl_3$ dan rendimientos deficientes porque el $AlCl_3$ se coordina con el O.

g) Acilación del anillo. Las cetonas fenólicas se preparan mejor por el reordenamiento o transposición de Fries (problema 19.13).

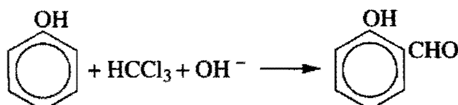
h) **Síntesis de Kolbe** de los ácidos carboxílicos fenólicos.



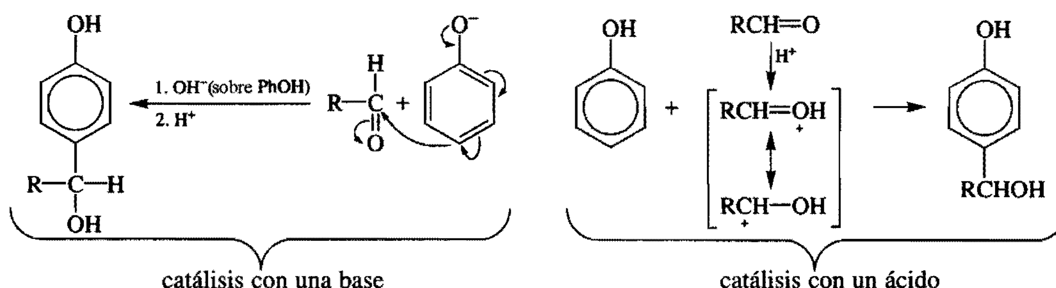
$$C_6H_5O^-Na^+ + O{=}C{=}O \xrightarrow[6\text{ atm}]{125°C} o\text{-}HOC_6H_4COO^-\,Na^+ \xrightarrow{H_3O^+} o\text{-}HOC_6H_4COOH$$

Salicilato de sodio — Ácido salicílico

i) **Síntesis de Reimer-Tiemann** de aldehídos fenólicos.



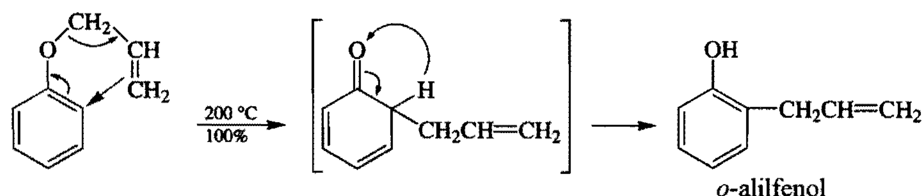
j) Condensaciones con compuestos carbonilo; resinas de fenol-formaldehído. El ácido o la base catalizan la sustitución electrofílica de los compuestos carbonilo en las posiciones *orto* y *para* de los fenoles, para formar alcoholes fenólicos (**reacción de Lederer-Manasse**).



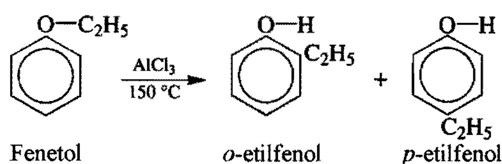
k) Transposiciones desde el O hacia el anillo.

1) Transposición de Fries de ésteres fenólicos a cetonas fenólicas (problema 19.13).

2) Transposición de Claisen. La reacción es *intramolecular* y tiene un mecanismo cíclico.

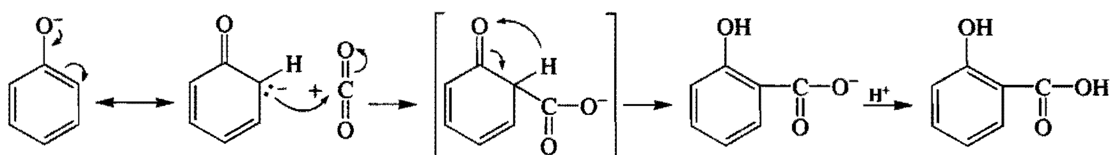


3) Alquilfenil éteres.



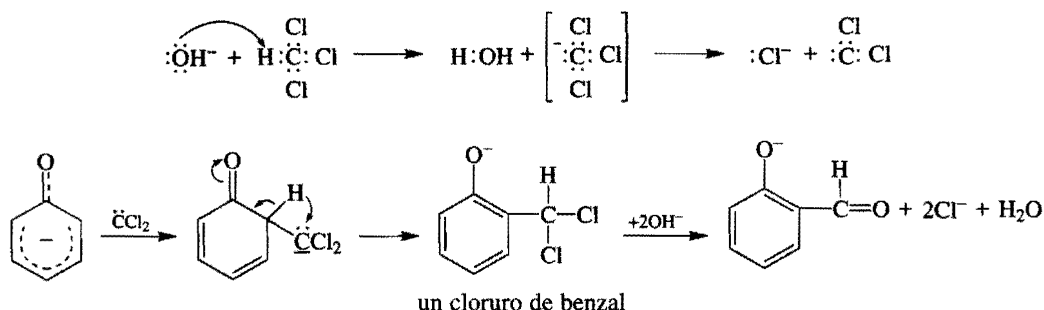
Problema 19.14 Establezca un mecanismo para *a)* la reacción de Kolbe, *b)* la reacción de Reimer-Tiemann. ◀

a) El carbanión fenóxido se agrega al carbón electrofílico de CO_2.

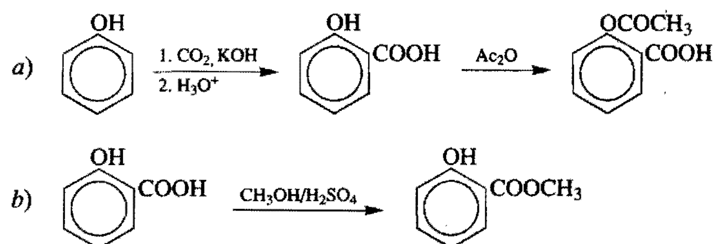


El dieno cetónico conjugado se tautomeriza para reformar el anillo bencenoide más estable.

b) El electrófilo es el carbeno $:CCl_2$

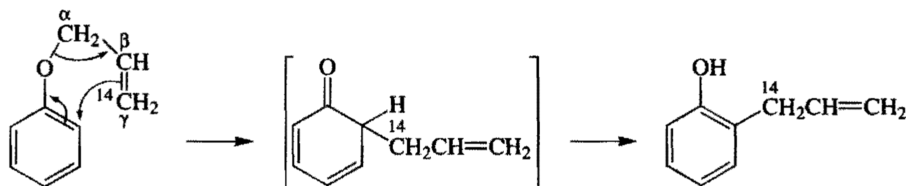


Problema 19.15 Utilice fenol y cualquier reactivo inorgánico o alifático para sintetizar *a*) la aspirina (ácido acetilsalicílico), *b*) aceite de gaulteria (salicilato de metilo). No repita la síntesis de ningún compuesto. ◀

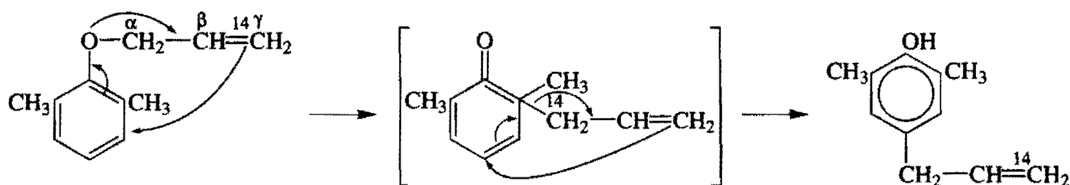


Problema 19.16 Prediga el producto de la transposición de Claisen de *a*) alil-3-^{14}C fenil éter, *b*) 2,6-dimetilfenil alil-3-^{14}C éter. ◀

a) En esta transposición intramolecular concertada, los extremos del sistema alílico se intercambian, de manera que el C γ esté enlazado al C en posición *orto*.



b) Cuando la posición *orto* está bloqueada, el grupo alilo emigra a la posición *para* mediante dos transposiciones consecutivas y el ^{14}C está en la posición γ del producto.



19.4 DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE FENOLES

Los fenoles son solubles en NaOH pero no en $NaHCO_3$. Con el Fe^{3+} producen complejos, cuyos colores característicos son verde, rojo, azul y púrpura.

Las bandas de estiramiento infrarrojas de los fenoles están a 3200 - 3600 cm^{-1} para el O—H (como los alcoholes), pero a 1230 cm^{-1} para el C—O (alcoholes: 1050 a 1150 cm^{-1}). La absorción rmn del OH depende del puente de H y el rango es $\delta = 4 - 12$ ppm.

19.5 RESUMEN DE LA QUÍMICA DE LOS FENOLES

PREPARACIÓN

1. **Industrial**
   a) **Proceso Dow** ArCl + NaOH → ArONa
   b) **Proceso Raschig**
   Ar—H + HCl + O_2 ⟶ H_2O + Ar—Cl (→ ArCl + NaOH)
   c) **Fusión de NaOH**
   $ArSO_3Na$ + NaOH ⟶ Na_2SO_3 + ArONa
   d) **Peróxido de cumeno**
   Ar—CH(CH_3)$_2$ $\xrightarrow{O_2}$ Ar—C(CH_3)$_2$—O—O—H $\xrightarrow{H^+}$ CH_3—C(=O)—CH_3 + ArOH
2. **Métodos de laboratorio**
   a) **Diazonio**
   $[ArN_2]^+ HSO_4^-$ + HOH $\xrightarrow{\Delta}$ ArOH
   b) **Fusión de una sal del ácido sulfónico**
   $ArSO_3^- Na^+$ + NaOH $\xrightarrow{H^+}$ ArOH

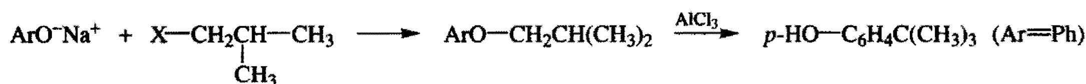
(ArONa $\xrightarrow{H^+}$ ArOH)

PROPIEDADES

1. **Reacciones del grupo** OH
   a) H **del** OH
   Sales:
   + NaOH ⟶ ArO^-Na^+ + H_2O (acidez)
   + Fe^{3+} ⟶ ArO—Fe^{2+} (coloreada)
   b) **Éter**
   + RX $\xrightarrow{base}$ ArOR
   c) **Éster**
   + RCOX $\xrightarrow{base}$ ArO—COR
2. **Reacciones del anillo del benceno**
   a) **Reducción**
   + $3H_2$/Ni ⟶ $C_6H_{11}OH$
   b) **Oxidación**
   + $[K(SO_3)_2NO]$ ⟶ O=C_6H_4=O *p*-quinona
   c) **Sustitución electrofílica**
   + Br_2(H_2O sol.) ⟶ 2,4,6-$Br_3C_6H_2OH$
   + Br_2(CS_2) ⟶ *p*-BrC_6H_4OH
   + H_2SO_4 ⟶ *p*-HO—C_6H_4—SO_3H
   + dil. HNO_3 ⟶ *o*- y *p*-$O_2NC_6H_4OH$
   + HNO_2 ⟶ *p*-HO—C_6H_4—N=O, *p*-O=C_6H_4=NOH
   + $Ar'N_2^+X^-$ $\xrightarrow{5\,°C}$ *p*-HO—Ar—N=N—Ar′
   + ROH/H_2SO_4 ⟶ *p*-HO—C_6H_4—R
   + CH_2=O ⟶ *o*- y *p*-HO—$C_6H_4CH_2OH$
   + H_2C=O, HCl ⟶ *o*- y *p*-$HOC_6H_4CH_2Cl$
   + RCHO ⟶ RCH(C_6H_4OH-*p*)$_2$

19.6 RESUMEN DE ÉTERES Y ÉSTERES FENÓLICOS

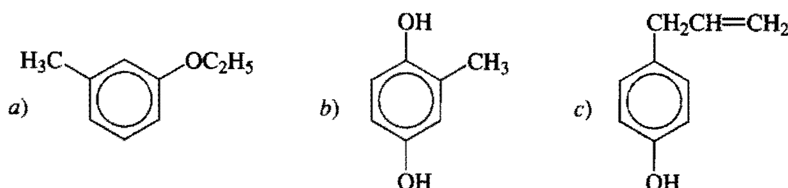






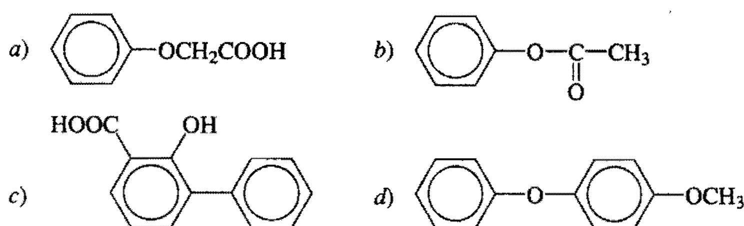
Problemas complementarios

Problema 19.17 Dé el nombre de los siguientes compuestos: ◀



a) *m*-etoxitolueno, *b*) metilhidroquinona, *c*) *p*-alilfenol.

Problema 19.18 Escriba la estructura para *a*) ácido fenoxiacético, *b*) acetato de fenilo, *c*) ácido 2-hidroxi-3-fenilbenzoico, *d*) *p*-fenoxianisol. ◀



Problema 19.19 Trace un diagrama de flujo para determinar la separación de una mezcla de PhOH, $PhCH_2OH$ y PhCOOH. ◀

Véase la figura 19.1.

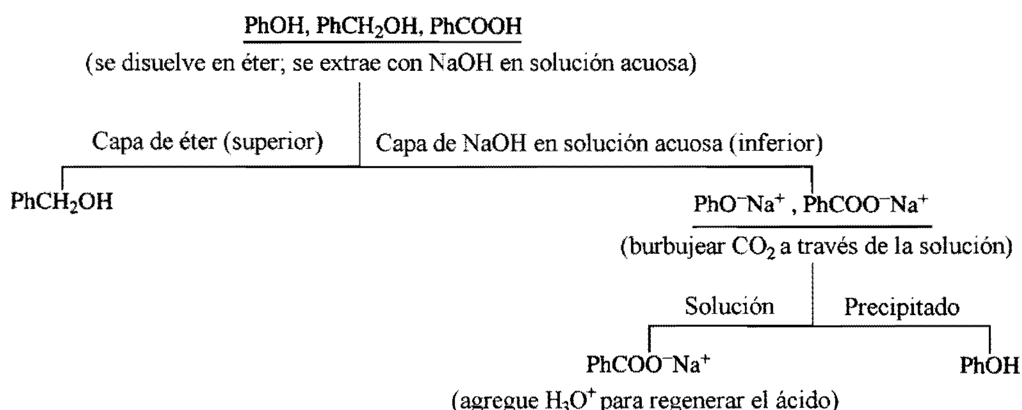


Fig. 19-1

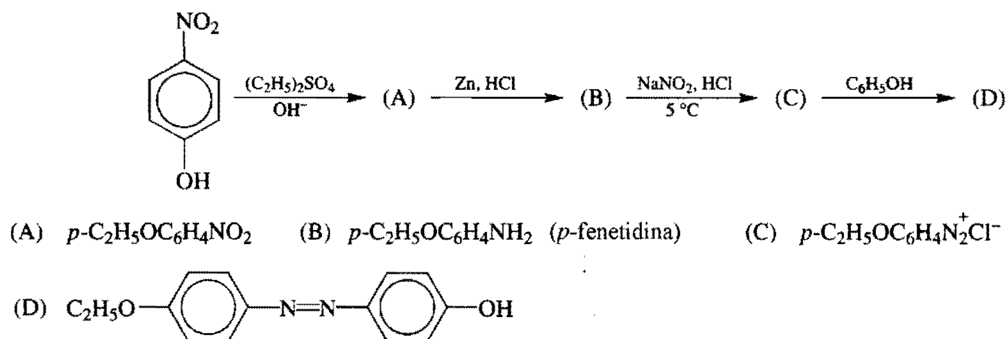
Problema 19.20 ¿Qué producto se forma cuando el *p*-cresol reacciona con *a*) $(CH_3CO)_2O$, *b*) $PhCH_2Br$ y base, *c*) NaOH en solución acuosa, *d*) $NaHCO_3$ en solución acuosa, *e*) agua de bromo? ◀

a) *p*-$CH_3C_6H_4OCOCH_3$, acetato de *p*-cresilo; *b*) *p*-$CH_3C_6H_4OCH_2Ph$, *p*-tolilbencil éter; *c*) *p*-$CH_3C_6H_4O^-$ Na^+, *p*-cresóxido de sodio; *d*) no hay reacción; *e*) 2,6-dibromo-4-metilfenol.

Problema 19.21 Use reacciones simples en tubo de ensayo para distinguir *a*) *p*-cresol del *p*-xileno, *b*) ácido salicílico a partir de la aspirina (ácido acetilsalicílico). ◀

a) El NaOH en solución acuosa disuelve el cresol. *b*) El ácido salicílico es un fenol que da un color (púrpura en este caso) con $FeCl_3$.

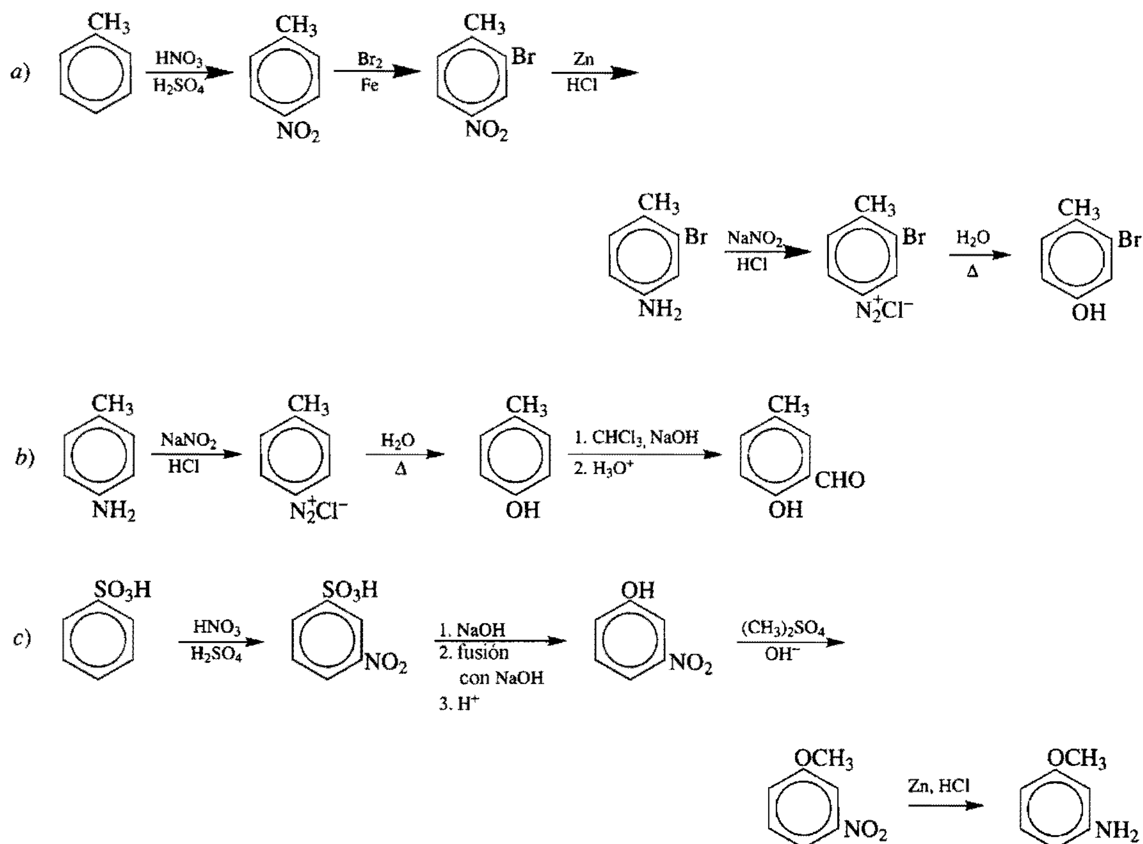
Problema 19.22 Identifique los compuestos de la (A) hasta la (D). ◀



(A) p-$C_2H_5OC_6H_4NO_2$ (B) p-$C_2H_5OC_6H_4NH_2$ (*p*-fenetidina) (C) p-$C_2H_5OC_6H_4N_2^+Cl^-$

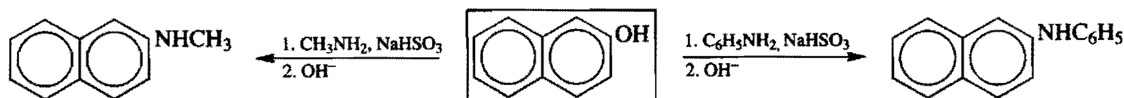
(D) C_2H_5O—C_6H_4—N=N—C_6H_4—OH

Problema 19.23 Prepare *a*) 2-bromo-4-hidroxitolueno a partir del tolueno, *b*) 2-hidroxi-5-metilbenzaldehído a partir de la *p*-toluidina, *c*) *m*-metoxianilina a partir del ácido bencensulfónico. ◀



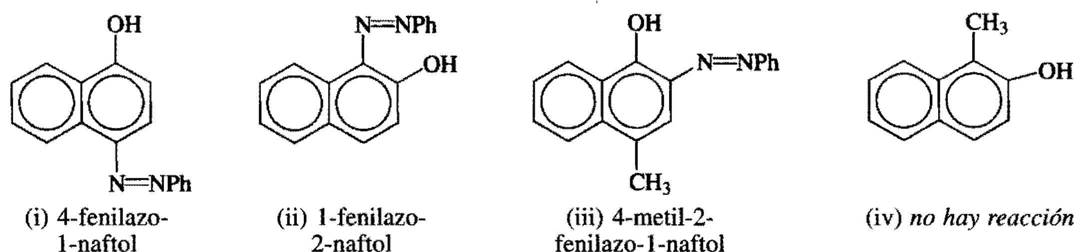
Problema 19.24 Utilice la reacción de Bucherer para preparar 2-(N-metil)- y 2-(N-fenil)naftilaminas. ◀

CH_3NH_2 y $C_6H_5NH_2$ reemplazan al NH_3.



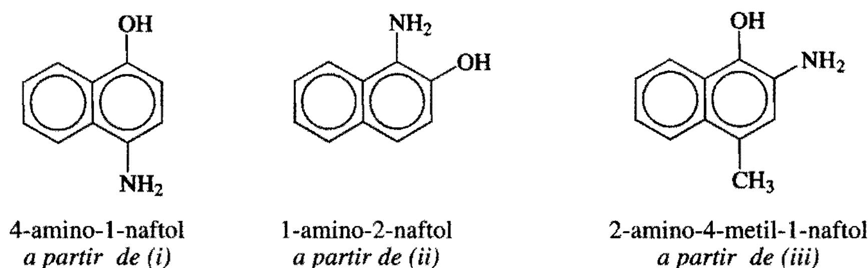
Problema 19.25 *a*) En donde se formen, dé los productos para la reacción del $PhN_2^+Cl^-$ con (i) α-naftol, (ii) β-naftol, (iii) 4-metil-1-naftol, (iv) 1-metil-2-naftol; *b*) ¿cómo se pueden usar estos productos para obtener los aminonaftoles correspondientes? ◀

a) Las fórmulas estructurales se dan a continuación. El acoplamiento se presenta en (i) *para* (α) al OH; (ii) *orto* (α, no β) al OH; (iii) *orto* (β) al OH, dado que la posición *para* (α) está bloqueada; (iv) no hay reacción. Un β-sustituyente activante no puede activar otras posiciones β.



(i) 4-fenilazo-1-naftol (ii) 1-fenilazo-2-naftol (iii) 4-metil-2-fenilazo-1-naftol (iv) *no hay reacción*

b) En la reducción de los compuestos azo con $LiAlH_4$ o $Na_2S_2O_4$ o Sn, el HCl produce las aminas.

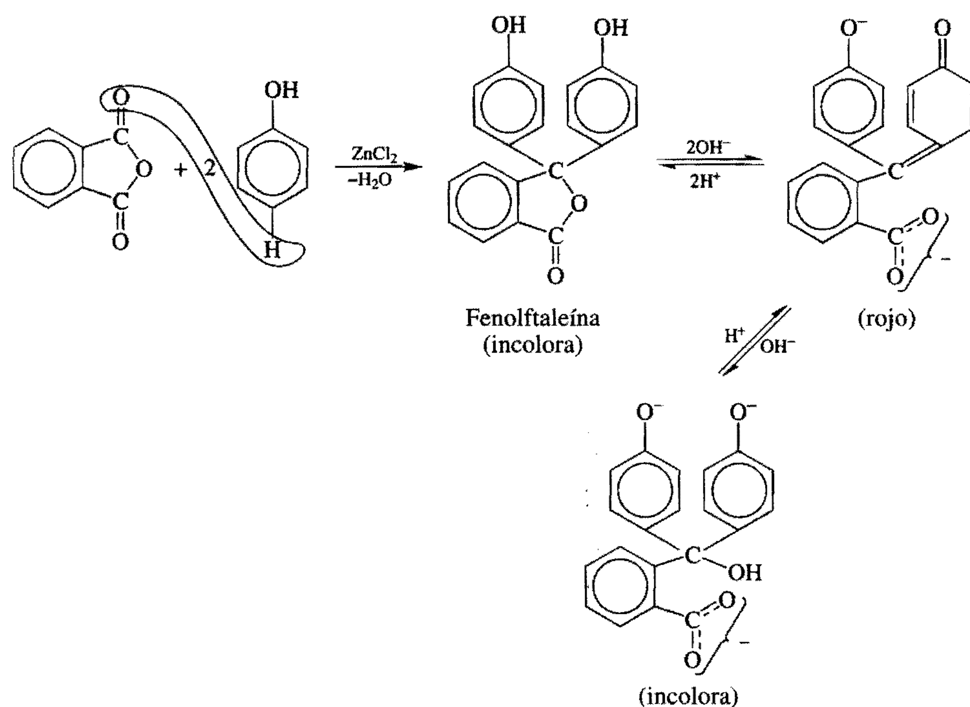


4-amino-1-naftol *a partir de (i)* 1-amino-2-naftol *a partir de (ii)* 2-amino-4-metil-1-naftol *a partir de (iii)*

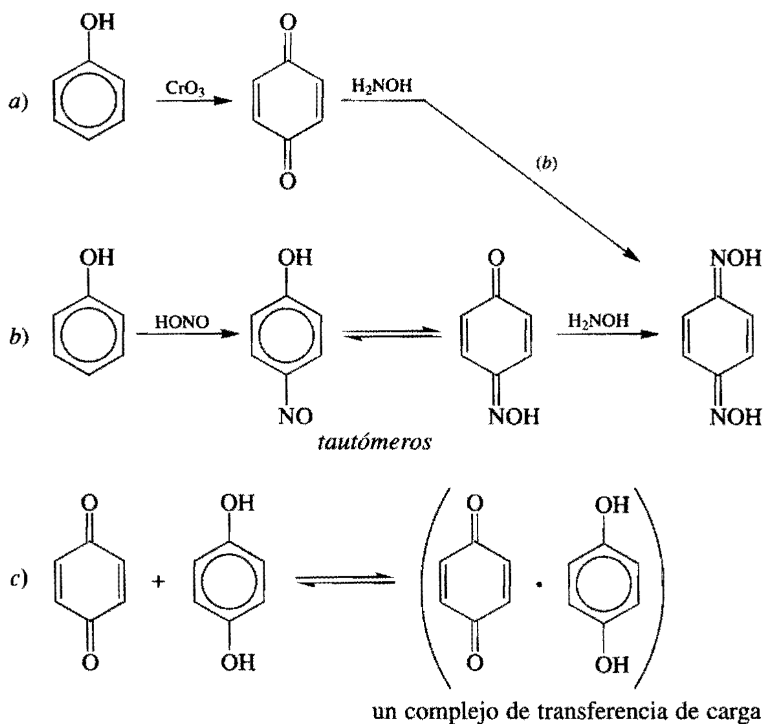
Problema 19.26 A partir de compuestos fenólicos fáciles de conseguir sintetice los preservantes de alimentos antioxidantes *a*) BHA (**h**idroxianisol *ter*-**b**utilado, una mezcla de 2- y 3-*ter*-butil-4-metoxifenol; *b*) BHT (**h**idroxitolueno *ter*-**b**utilado). ◀

a) *p*-$CH_3OC_6H_4OH$ + $(CH_3)_2C{=}CH_2$ da la mezcla. Esta monoalquilación de Friedel-Crafts ocurre en la posición *orto* para los grupos OCH_3 y OH. *b*) El *p*-cresol, *p*-$HOC_6H_4CH_3$, es *ter*-butilado con $(CH_3)_2CH{=}CH_2$.

Problema 19.27 La fenolftaleína, indicador ácido-base, se produce utilizando $ZnCl_2$ anhidro para condensar dos moles de fenol y una mol de anhídrido ftálico eliminando un mol de H_2O ¿Cuál es su fórmula? ◀



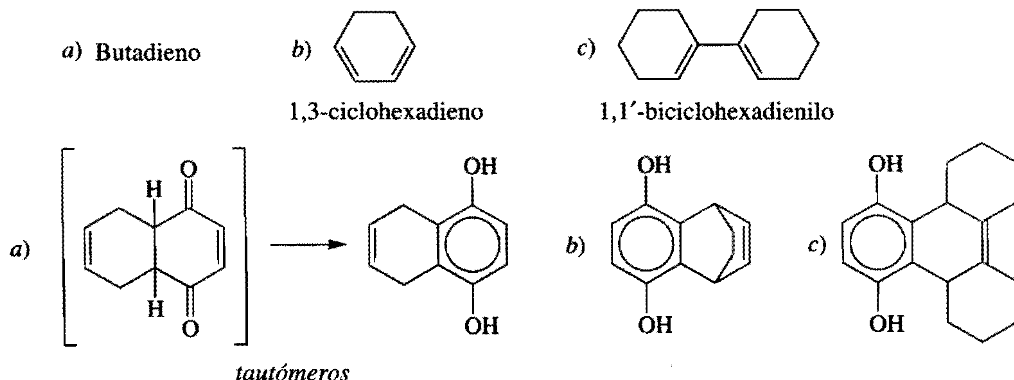
Problema 19.28 A partir del fenol, prepar *a*) *p*-benzoquinona, *b*) dioxima de *p*-benzoquinona, *c*) quinhidrona (un complejo en proporción de 1:1 de *p*-benzoquinona e hidroquinona). ◄



un complejo de transferencia de carga

Problema 19.29 Escriba una fórmula estructural para el producto de la reacción de Diels-Alder de la *p*-benzoquinona con: ◀

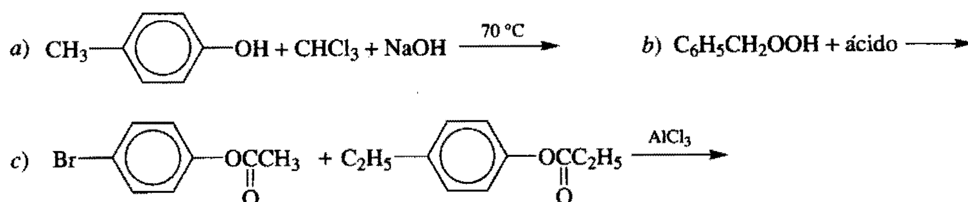
a) Butadieno *b)* 1,3-ciclohexadieno *c)* 1,1′-biciclohexadienilo



Problema 19.30 Las bandas de estiramiento del OH en el ir para los tres nitrofenoles isoméricos, en pastillas de KBr y en CCl_4 en solución diluida, son idénticas para los isómeros *orto* pero diferentes para los isómeros *meta* y *para*. Explique esta situación. ◀

En el KBr (estado sólido) el OH de cada uno de los tres isómeros está enlazado con el H. En el CCl_4, los enlaces de H de los isómeros *meta* y *para*, que son intermoleculares, se rompen. Las bandas de absorción ir del OH pasan a frecuencias más altas (3325 - 3520 cm^{-1}). No hay ningún cambio en la absorción del isómero *orto* (3200 cm^{-1}), dado que los enlaces intramoleculares de H no se rompen luego de la dilución por parte del solvente.

Problema 19.31 Muestre todos los productos principales para las siguientes reacciones:

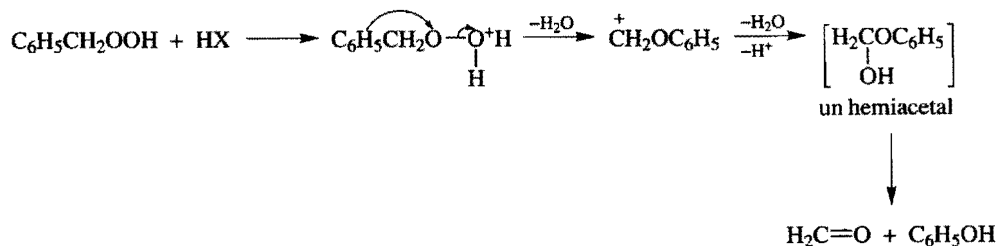


◀

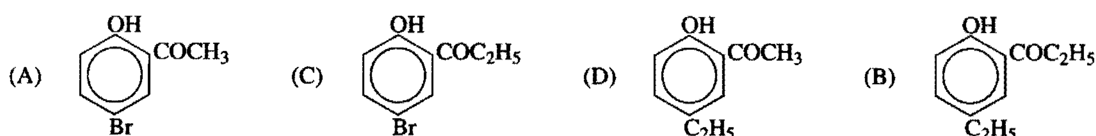
a) Reacción de Reimer-Tiemann:



b) Este es un corrimiento 1,2- del fenilo hacia un O deficiente en electrones.



c) El reordenamiento o transposición intramolecular da dos productos, (A) y (B), y el reordenamiento intermolecular da dos productos más, (C) y (D). Estos son los reordenamientos de Fries.



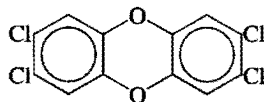
Problema 19.32 *a*) El compuesto (A), C_7H_8O, es insoluble en $NaHCO_3$ en solución acuosa, pero se disuelve en NaOH. Cuando se trata con agua de bromo, (A) forma rápidamente el compuesto (B), $C_7H_5OBr_3$. Dé las estructuras de (A) y (B). *b*) ¿Qué sería (A) si no se disolviera en NaOH? ◀

a) Con cuatro grados de insaturación, (A) tiene un anillo de benceno. A partir de su solubilidad, (A) tiene que ser un fenol con un sustituyente metilo para explicar el séptimo C. Como se forma un compuesto tribromado, (A) tiene que ser *m*-cresol y (B) es 2,4,6-tribromo-3-metilfenol. *b*) (A) no podría ser un fenol; tendría que ser un éter, $C_6H_5OCH_3$ (anisol).

Problema 19.33 Un compuesto ($C_{10}H_{14}O$) se disuelve en NaOH pero no en una solución de $NaHCO_3$. Reacciona con Br_2 en agua para dar el $C_{10}H_{12}Br_2O$. El espectro ir muestra una banda ancha a 3520 cm^{-1} y un pico fuerte a 830 cm^{-1}. La rmn del protón muestra: un singulete en $\delta = 1.3$ (nueve H), un singulete en $\delta = 4.9$ (un H), un multiplete en $\delta = 7.0$ (cuatro H). Dé la estructura del compuesto. ◀

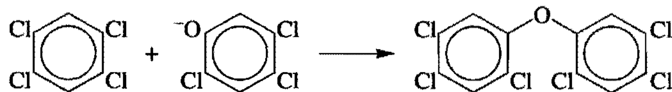
El nivel de acidez, la facilidad de reacción con el Br_2, la amplitud de la banda en 3250 cm^{-1} y el singulete en $\delta = 4.9$ sugieren un compuesto fenólico. El multiplete en $\delta = 7.0$, la dibromación (no tribromación) y la banda fuerte en 830 cm^{-1} indican un fenol *p*-sustituido. El singulete en $\delta = 1.3$ es típico de un grupo *t*-butilo. El compuesto es *p*-$HOC_6H_4C(CH_3)_3$.

Problema 19.34 La **dioxina** (2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina),

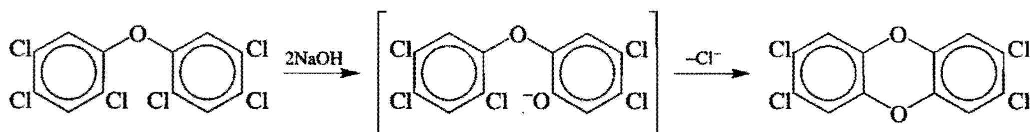


un compuesto muy tóxico, es un producto secundario de la fabricación del 2,4,5-triclorofenol al tratar el 1,2,4,5-tetraclorobenceno con NaOH. Sugiera un mecanismo para la formación de la dioxina. ◀

El NaOH convierte el 2,4,5-triclorofenol a su anión fenóxido, el cual sufre desplazamiento nucleofílico aromático con el 1,2,4,5-tetraclorobenceno sin reaccionar.



Este producto sufre otro desplazamiento nucleofílico aromático con el OH^-, para dar un fenóxido que reacciona mediante un desplazamiento intramolecular para dar el dioxin.



CAPÍTULO 20

Compuestos heterocíclicos aromáticos

La química de los compuestos heterocíclicos saturados es característica de su grupo funcional. Por ejemplo, los compuestos nitrogenados son aminas, los compuestos oxigenados son éteres, los compuestos azufrados son sulfuros. Las diferencias en la reactividad química se observan para anillos de tres miembros, por ejemplo, epóxidos, cuya reactividad aumentada está dirigida mediante la liberación de su severa tensión de anillo. Este capítulo trata sobre los **heterocíclicos** que son aromáticos y tienen propiedades químicas únicas.

20.1 HETEROCÍCLICOS AROMÁTICOS CON ANILLOS DE CINCO MIEMBROS CON UN HETEROÁTOMO

NOMENCLATURA: AROMATICIDAD

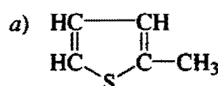
El **sistema de índice de anillo** combina 1) los prefijos **oxa** para el O, **aza** para el N o **tia** para el S; y 2) una estructura para el tamaño del anillo, y saturación o insaturación. Estos se resumen en la tabla 20-1.

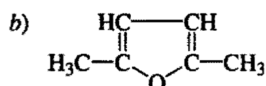
Tabla 20-1. Índice de anillo heterocíclico Nomenclatura por No. de N

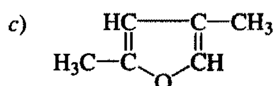
Tamaño del anillo	Estructura	
	Saturado	Insaturado
3	irano	ireno
4	etano	eto
5	olano	ol
6	ano	ino
7	epano	epino
8	ocano	ocin

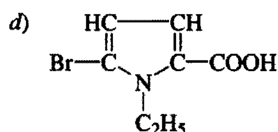
Los tres anillos aromáticos con cinco miembros más comunes son el **furano,** con un átomo de O; el **pirrol**, con un átomo de N y el **tiofeno** con un átomo de S.

Problema 20.1 Dé el nombre de los siguientes compuestos usando (i) números y (ii) letras griegas. ◀

a) 

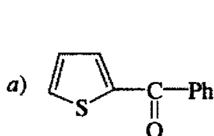
b) 

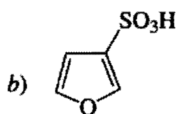
c) 

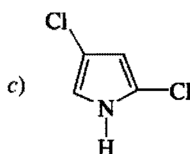
d) 

a) 2-metiltiofeno (2-metiltiol) o α-metiltiofeno, *b)* 2,5-dimetilfurano (2,5-dimetiloxol) o α,α'-dimetilfurano, *c)* 2,4-dimetilfurano o α,β'-dimetilfurano (2,4-dimetiloxol), *d)* ácido 1-etil-5-bromo-2-pirrolcarboxílico o ácido *N*-etil-α-bromo-α'-pirrolcarboxílico (ácido *N*-etil-5-bromazol-2-carboxílico).

Problema 20.2 Escriba las estructuras para *a)* 2-benzoiltiofeno, *b)* ácido 3-furansulfónico, *c)* α,β'-dicloropirrol. ◀

a) 

b) 

c) 

Problema 20.3 Explique la aromaticidad del furano, el pirrol y el tiofeno que son moléculas planares con ángulos de enlace de 120°. ◀

Véase la figura 20-1. Los cuatro C y el heteroátomo Z utilizan orbitales atómicos con híbridación sp^2 para formar los enlaces σ. Cuando Z es O o S, uno de los pares de e^- no compartidos está en un orbital híbrido con sp^2. Cada C tiene un orbital *p* con un electrón, y el heteroátomo Z tiene un orbital *p* con dos electrones. Estos cinco orbitales *p* son paralelos entre sí y se superponen lateralmente para dar un sistema π cíclico con seis electrones *p*. Estos compuestos son aromáticos porque los seis electrones se ajustan a la regla de Hückel de $4n + 2$, que se extiende para incluir a los heteroátomos.

Vale la pena mencionar que, típicamente, estos heteroátomos utilizarían orbitales híbridos sp^3 para los enlaces. El orbital híbrido sp^2 es excepcional y conduce a un orbital atómico *p* para el sistema π cíclico aromático.

Problema 20.4 Explique los siguientes momentos dipolares: furano, 0.7 D (alejándose del O); tetrahidrofurano, 1.7 D (hacia el O). ◀

En el tetrahidrofurano, la mayor electronegatividad del O dirige el momento del enlace C—O hacia el O. En el furano, la deslocalización de un par de electrones del O hace que el C del anillo sea negativo y el O sea positivo; el momento se aleja del O. *Véase* la figura 20-1.

PREPARACIÓN

Problema 20.5 Pirroles, furanos y tiofenos se producen por calentamiento de compuestos 1,4-dicarbonilo con $(NH_4)_2CO_3$, P_4O_{10} y P_2S_5, respectivamente. ¿Cuál compuesto dicarbonilo se utiliza para preparar *a)* 3,4-dimetilfurano; *b)* 2,5-dimetiltiofeno; *c)* 2,3-dimetilpirrol? ◀

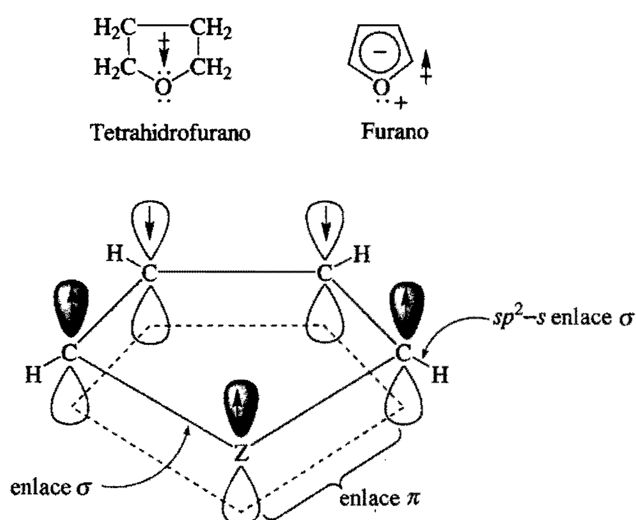
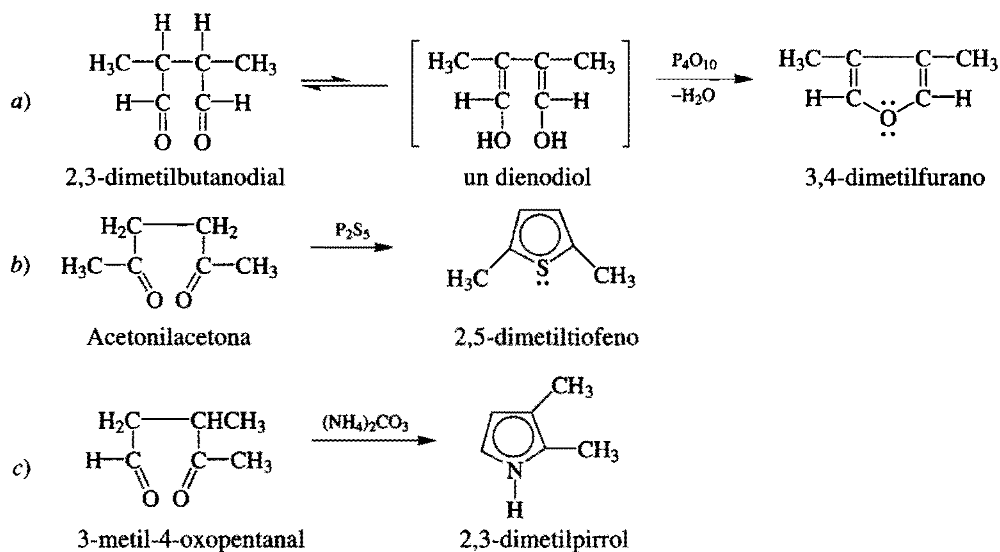
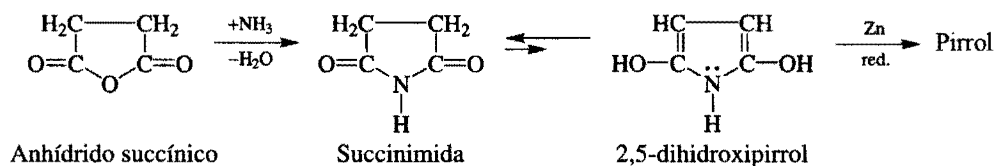


Fig. 20-1

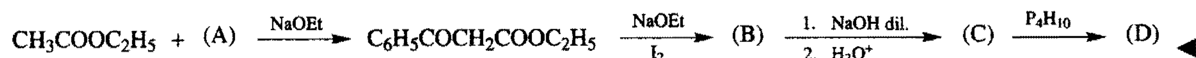
Los C carbonilos se convierten en C α en el compuesto heterocíclico.



Problema 20.6 Prepare el pirrol a partir del anhídrido succínico. ◀



Problema 20.7 Identifique los compuestos desde (A) hasta (D).



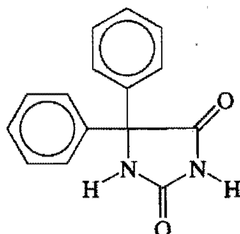
(A) PhCOOEt

(B) $C_6H_5COCHCOOC_2H_5$ (vía $C_6H_5COCH(I)COOC_2H_5$)
$C_6H_5COCHCOOC_2H_5$

(C) H_2C—CH_2 ; C_6H_5—C(=O) C(=O)—C_6H_5

(D) HC=CH ; C_6H_5—C, O, C—C_6H_5 (vía HC=CH ; C_6H_5—C(HO) (OH)C—C_6H_5)

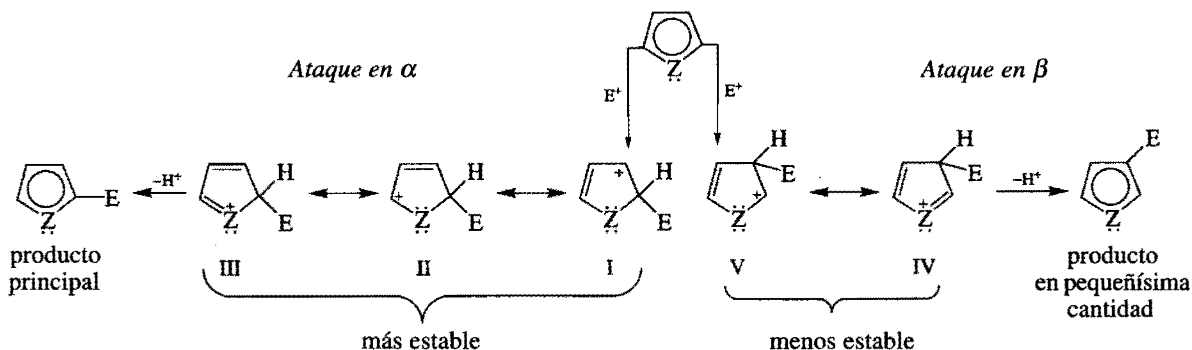
Problema 20.8 La dilantina (5,5-difenilhidantoína), una droga anticonvulsiva utilizada en el tratamiento de los ataques de epilepsia, es un pirrol con la fórmula molecular $C_{15}H_{12}N_2O_2$. ¿Cuál es la fórmula estructural de la dilantina?



PROPIEDADES QUÍMICAS

Problema 20.9 *a*) En términos de estabilidad relativa del producto intermedio, explique por qué un electrófilo (E^+) ataca la posición α del pirrol, el furano y el tiofeno, en lugar de la posición β de los mismos, *b*) ¿Por qué estos heterocíclicos son más reactivos que el C_6H_6 para el ataque del E^+?

a) El estado de transición y el producto intermedio R^+ formado por el ataque α es un híbrido con tres estructuras de resonancia que posee menos energía; el producto intermedio del ataque β es menos estable y tiene más energía porque es un híbrido con dos estructuras de resonancia solamente. I y II también son carbocationes alílicos más estables; V no es alílico.

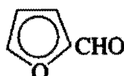


b) Esto se atribuye a la estructura de resonancia III, en donde Z tiene carga + y todos los átomos del anillo tienen un octeto de electrones. Estos heterocíclicos son tan reactivos como el PhOH y el $PhNH_2$.

Problema 20.10 Explique por qué el pirrol no es básico. ◀

El par de electrones no compartido en N está delocalizado y es un "sexteto aromático". Al agregar un ácido a N se podría evitar la deslocalización y destruir la aromaticidad.

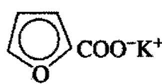
Problema 20.11 Dé el tipo de reacción, y las estructuras y los nombres de los productos obtenidos a partir de: *a*) furfural,



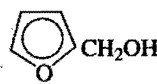
α-furancarboxaldehído

y KOH en solución acuosa concentrada; *b*) furano con (i) $CH_3CO—ONO_2$ (nitrato de acetilo), (ii) $(CH_3CO)_2O$ y BF_3 y luego H_2O; *c*) pirrol con (i) SO_3 y piridina, (ii) $CHCl_3$ y KOH, (iii) $PhN_2^+Cl^-$, (iv) Br_2 y C_2H_5OH; *d*) tiofeno y (i) H_2SO_4, (ii) $(CH_3CO)_2O$ y CH_3COONO_2, (iii) Br_2 en benceno. ◀

a) Reacción de Cannizzaro;

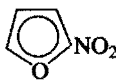


Furoato de potasio

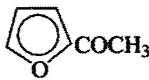


Alcohol furílico

b) (i) Nitración; 2-nitrofurano,



(ii) Acetilación; 2-acetilfurano

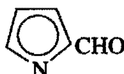


c) (i) Sulfonación; ácido 2-pirrolsulfónico

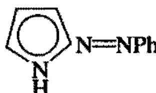


(el H_2SO_4 solo, destruye el anillo).

(ii) Formilación de Reimer-Tiemann; 2-pirrolcarboxaldehído (2-formilpirrol),

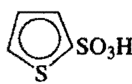


(iii) Acoplamiento; 2-fenilazopirrol,

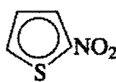


(iv) Bromación; 2,3,4,5-tetrabromopirrol.

d) (i) Sulfonación; ácido tiofeno-2-sulfónico,



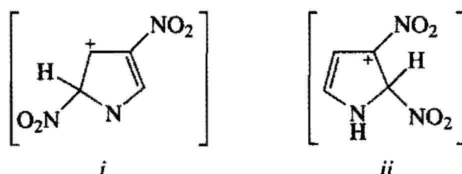
(ii) Nitración; 2-nitrotiofeno,

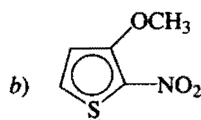


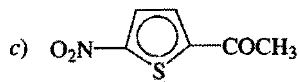
(iii) Bromación; 2,5-dibromotiofeno. (El tiofeno es menos reactivo que el pirrol y el furano.)

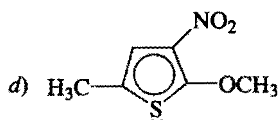
Problema 20.12 Escriba las estructuras para los productos de la mononitración de los siguientes compuestos y explique su formación: *a)* 3-nitropirrol; *b)* 3-metoxitiofeno, *c)* 2-acetiltiofeno, *d)* 5-metil-2-metoxitiofeno, *e)* ácido 5-metilfurano-2-carboxílico. ◀

a) Nitración en el C^5 para formar el 2,4-dinitropirrol. Después de la nitración, el C^5 (*i*) se convierte en C^2, y el C^3 se convierte en C^4. La nitración en el C^2 (*ii*) formaría un producto intermedio con una + en el C^3, que tiene al grupo $—NO_2$ que atrae electrones.





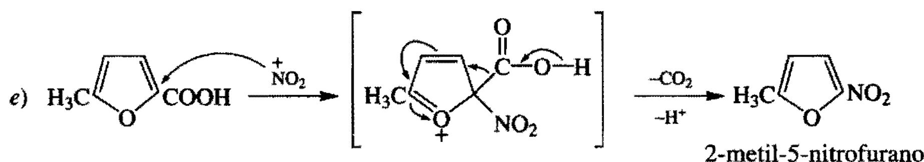




2-nitro-3-metoxi-tiofeno (α y *orto* para OCH_3)

2-acetil-5-nitro-tiofeno (ataque α)

2-metoxi-3-nitro-5-metil-tiofeno (*orto* para el OCH_3, un grupo activante más fuerte que el CH_3)

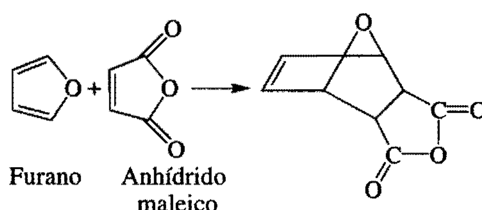


2-metil-5-nitrofurano

Ataque de NO_2^+ en C^2, seguido por la eliminación del CO_2 y H^+.

Problema 20.13 Dé el producto Diels-Alder para la reacción de furano y anhídrido maleico. ◀

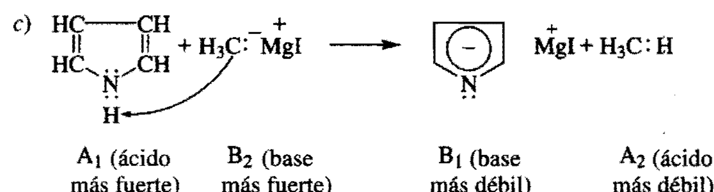
El furano es el menos aromático de los heterocíclicos con anillos de cinco miembros y actúa como un dieno hacia dienófilos *fuertes*.



Problema 20.14 Dé los productos de la reacción del pirrol con *a)* I_2 en KI en solución acuosa; *b)* CH_3CN + HCl, seguida de hidrólisis; *c)* CH_3MgI. ◀

a) 2,3,4,5-tetrayodopirrol *b)* α-acetilpirrol [*véase* el problema 19.21 *c)*]

c)

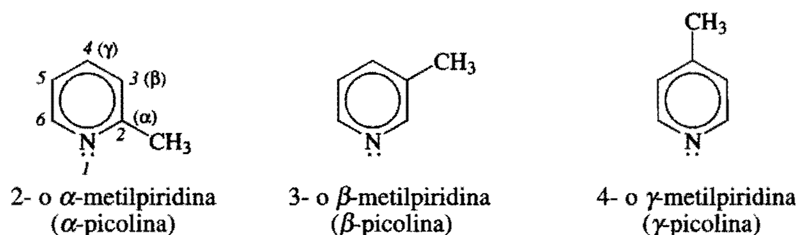


20.2 HETEROCÍCLICOS DE SEIS MIEMBROS CON UN HETEROÁTOMO

El ejemplo más importante de esta categoría es la **piridina** (azabenceno), C_5H_5N:.

Problema 20.15 Escriba las fórmulas estructurales y dé los nombres de las metilpiridinas isoméricas. ◀

Hay tres isómeros.

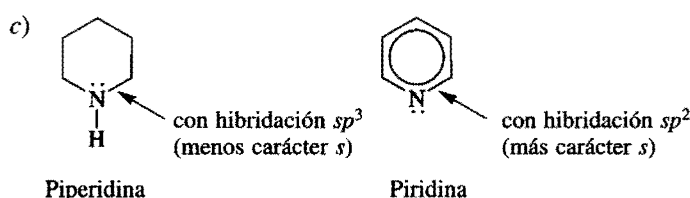


Problema 20.16 *a)* Explique la aromaticidad de la piridina, una estructura planar con ángulos de enlace de 120°. *b)* ¿La piridina es básica?, explique su respuesta. *c)* Explique por qué la piperidina (azaciclohexano) es más básica que la piridina. *d)* Escriba la ecuación para la reacción de la piridina con el HCl. ◀

a) La piridina (azabenceno) es el nitrógeno análogo del benceno y ambos tienen la misma representación *orbital* (figuras 10-1 y 10-2). Los tres dobles enlaces proporcionan seis electrones *p* para el sistema π deslocalizado, de acuerdo con la regla de Hückel.

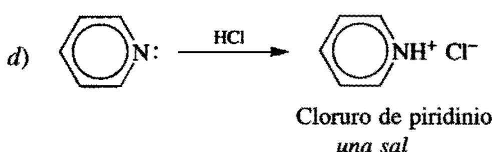
b) Sí. A diferencia del pirrol, la piridina no necesita el par de electrones no compartido en N para su sexteto aromático. El par de electrones está disponible para enlaces con ácidos.

c)



Cuanto menor sea el carácter s del orbital que tiene el par de electrones no compartido, tanto más básico es el sitio.

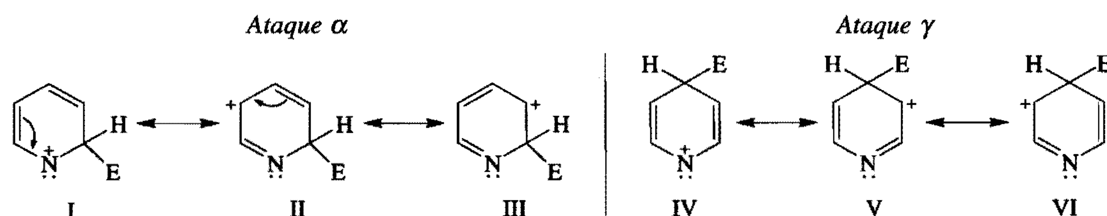
d)



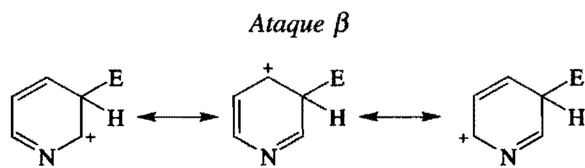
Cloruro de piridinio
una sal

Problema 20.17 Explique por qué la piridina *a)* sufre de sustitución electrofílica en la posición β, y *b)* es menos reactiva que el benceno.

a) Los R^+ formados por el ataque del E^+ a las posiciones α o γ de la piridina tienen estructuras de resonancia (I, IV) con una carga positiva en N que tiene un sexteto de electrones. Estas son estructuras con alta energía.



Con el ataque β, la carga + en el producto intermedio se distribuye solamente a los C. Una + en el C con seis electrones no es tan inestable como una + en el N con seis electrones, ya que el N es más electronegativo que el C. La sustitución electrofílica β da el intermedio más estable.



b) El N retira electrones por inducción y desestabiliza los productos intermedios R^+ formados a partir de la piridina. Además, el átomo de N reacciona con electrófilos para formar un catión piridinio, cuya carga + disminuye la reactividad.

Problema 20.18 ¿Cómo difieren los espectros de rmn de ^1H de la piridina y el benceno?

Ambos son compuestos aromáticos y las señales de su H en el anillo están decididamente campo abajo (más desprotegidas). Como todos los H del benceno son similares, se observa una señal. La piridina da tres señales (sin contar el acoplamiento espín con espín): $\delta = 8.5$ (dos H en el C^2), $\delta = 7.06$ (dos H en el C^3) y $\delta = 7.46$ (un solo H en el C^4). Observe que la señal del H en el C^2 está al máximo campo abajo debido a que el N atrae electrones y tiene menos protección.

Problema 20.19 Compare y explique la diferencia entre la piridina y el pirrol, con respecto a la reactividad hacia la sustitución electrofílica. ◀

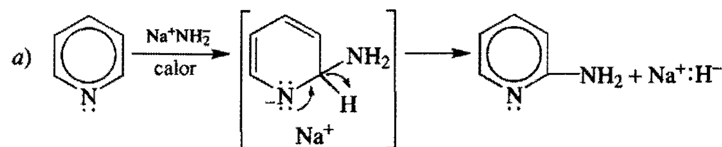
El pirrol es más reactivo que la piridina porque su producto intermedio es más estable. Para ambos compuestos, el producto intermedio tiene un + en el N. Sin embargo, el producto intermedio del pirrol es *relativamente estable* porque todos los átomos tienen un *octeto completo*, mientras que el producto intermedio de la piridina es *muy inestable* porque el N solamente tiene seis electrones.

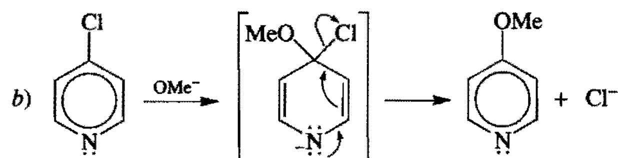
Problema 20.20 Prediga y explique el producto que se obtiene y las condiciones necesarias en la nitración de la 2-aminopiridina. ◀

El producto es la 2-amino-5-nitropiridina porque la sustitución ocurre preferencialmente en la posición β que tiene menos impedimento estérico y es *para* respecto al NH_2. Las condiciones son más moderadas que para la nitración de la piridina, porque el NH_2 es activante.

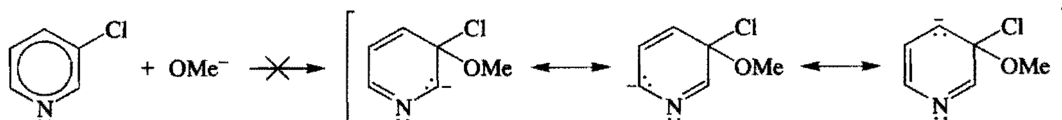
Problema 20.21 Explique por qué *a*) la piridina y el $NaNH_2$ producen la α-aminopiridina, *b*) la 4-cloropiridina y el NaOMe dan la 4-metoxipiridina, *c*) la 3-cloropiridina y el NaOMe no presentan ninguna reacción. ◀

El N que atrae electrones facilita el ataque por parte de nucleófilos fuertes en las posiciones α y γ. El producto intermedio es un carbanión estabilizado mediante la deslocalización de – en el N electronegativo. El producto intermedio carbanión rápidamente se regresa a un anillo aromático estable lanzando un $H:^-$ en *a*) o un $:\ddot{C}l:^-$ en *b*).

a)


b)


c) El ataque β nucleofílico no da un producto intermedio con – en el N.

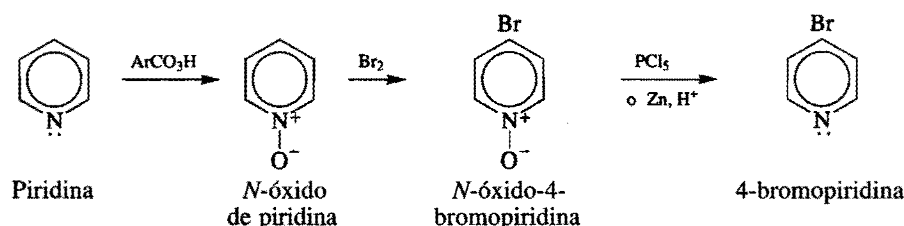


Problema 20.22 Explique los siguientes órdenes de reactividad:

a) Hacia el H_3O^+ : 2,6-dimetilpiridina (2,6-lutidina) > piridina
b) Hacia el ácido de Lewis BMe_3: piridina > 2,6-lutidina. ◀

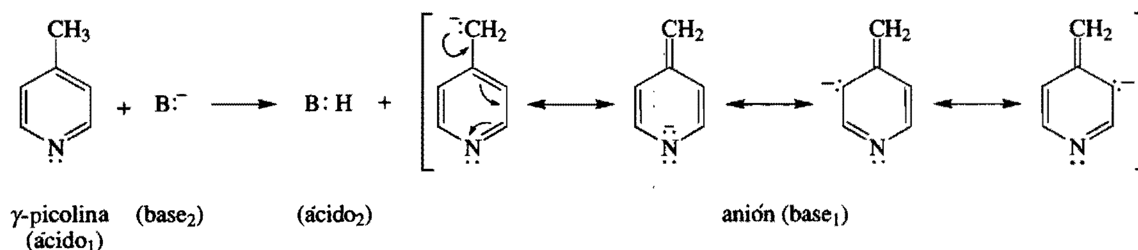
a) Los grupos alquilo son donantes de electrones por inducción y son fortalecedores básicos. *b*) El BMe_3 es más voluminoso que un H_3O^+. Los Me en el C^2 y en el C^6 que flanquean el N, estéricamente inhiben el acercamiento del BMe_3, ocasionando que la 2,6-lutidina sea menos reactiva que la piridina. Este es un ejemplo de **tensión F** (tensión frontal).

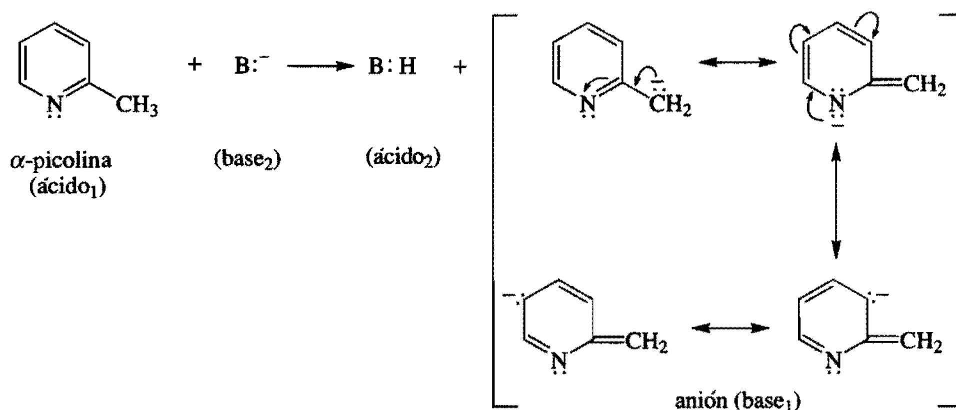
Problema 20.23 El *N*-óxido de piridina se convierte a piridina mediante el PCl_5, o con cinc y ácido. Utilice esta reacción para la síntesis de la 4-bromopiridina a partir de la piridina. ◀



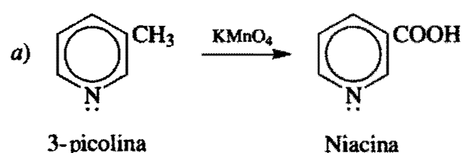
Problema 20.24 Explique el hecho de que los grupos CH_3 de las picolinas α y γ(metilpiridinas) son más ácidos que el CH_3 del tolueno. ◀

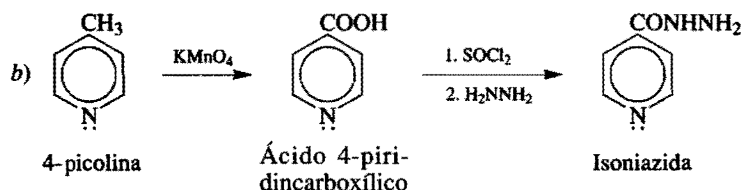
Estos grupos reaccionan con bases fuertes para formar aniones con resonancia estabilizada con – en el N.





Problema 20.25 A partir de las picolinas, prepare *a*) la vitamina niacina (ácido 3-piridindicarboxílico), *b*) la droga contra la tuberculosis, isoniazida (hidrazida de ácido 4-piridincarboxílico). ◀

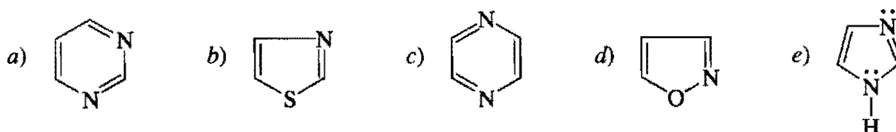




20.3 COMPUESTOS CON DOS HETEROÁTOMOS

El nombre de estos compuestos se da con el sistema *oxa-aza-tia*; los sufijos **ol** e **ino** aluden a los anillos con cinco y seis miembros, respectivamente. Cuando hay más de una clase de heteroátomo en el anillo, el átomo con el número atómico *más alto* recibe el número *más bajo*.

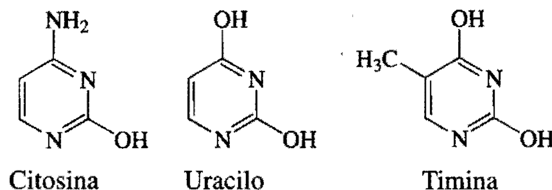
Problema 20.26 Dé el nombre de los siguientes compuestos:



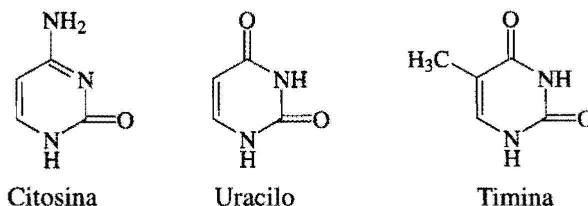
◀

a) 1,3-diazina (pirimidina); *b)* 1,3-tiazol; *c)* 1,4-diazina (pirazina); *d)* 1,2-oxazol; *e)* imidazol.

Entre los constituyentes de los ácidos nucleicos hay tres pirimidinas:



Problema 20.27 Escriba las estructuras tautoméricas de las anteriores pirimidinas. ◀

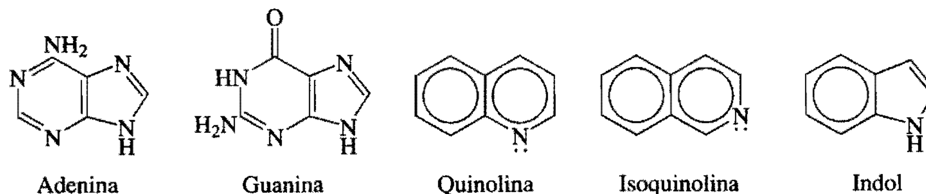


Problema 20.28 *a)* ¿Qué hace aromático al imidazol? (problema 20.30 *a*). *b)* Explique por qué el imidazol, a diferencia del pirrol, es básico. ¿Cuál N es el sitio básico? ◀

a) El imidazol es aromático porque tiene un sexteto de electrones de dos dobles enlaces y el par de electrones en el N enlazado al H. *b)* El aceptor de protones es el N que no está enlazado con el H porque su par solitario no es parte del sexteto aromático.

20.4 SISTEMAS DE ANILLOS UNIDOS (CONDENSADOS)

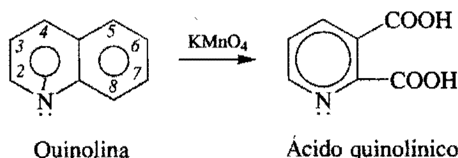
Muchos compuestos heterocíclicos biológicamente importantes tienen sistemas de anillos **unidos (condensados)**. En particular, las purinas adenina y guanina se encuentran en el ADN (con la citosina, la 5-metilcitosina y la timina) y también en el ARN (con la citosina y el uracilo).



QUINOLINA (1-AZANAFTALENO)

Problema 20.29 ¿Cuál es el ácido dicarboxílico que se forma por oxidación de la quinolina? ◀

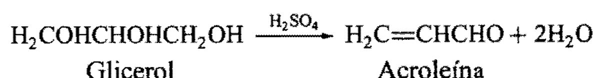
El anillo de la piridina es más estable que el anillo del benceno [problema 20.17 *a*)].



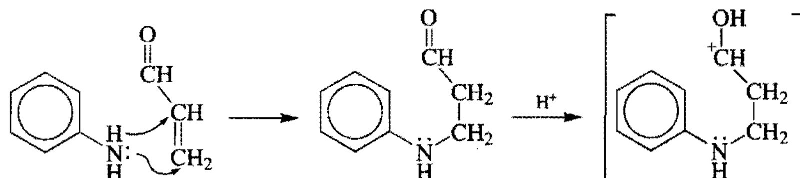
Problema 20.30 La quinolina se prepara mediante la **reacción de Skraup,** de anilina, glicerol y nitrobenceno. Sugiera un mecanismo que incluya la adición de Michael de la anilina a un aldehído α,β-insaturado, cierre del anillo, y luego deshidratación y oxidación. ◀

Los pasos en la reacción son:

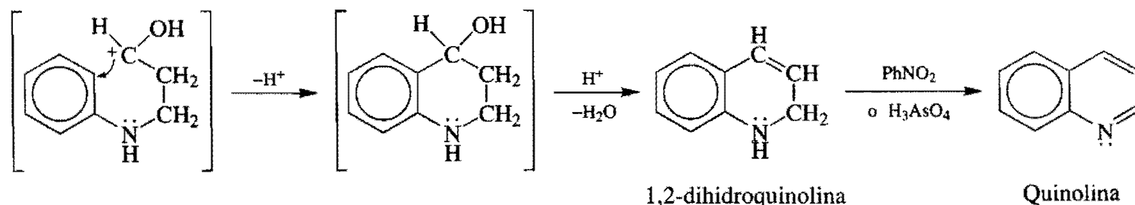
1) La deshidratación del glicerol a acroleína (propenal).



2) Adición tipo Michael (sección 17.4).



3) Cierre del anillo mediante el ataque del C carbonilo electrofílico sobre el anillo aromático en posición *orto* al grupo —NH que libera electrones. El alcohol secundario formado se deshidrata a 1,2-dihidroquinolina por el ácido fuerte.



1,2-dihidroquinolina Quinolina

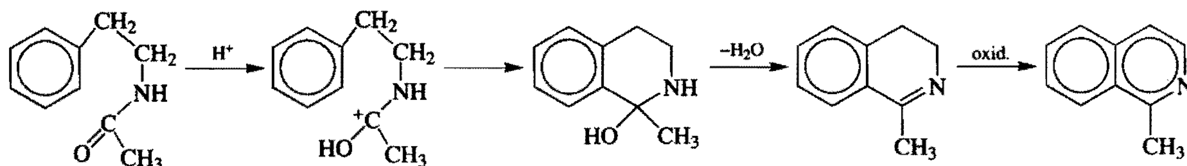
4) El $PhNO_2$ oxida la dihidroquinolina al compuesto aromático quinolina. El $PhNO_2$ se reduce a $PhNH_2$, que después reacciona con más acroleína. Con frecuencia, esta violenta reacción se modera agregando $FeSO_4$.

Problema 20.31 Dé las estructuras para los productos de reacción de la quinolina con *a*) HNO_3, H_2SO_4; *b*) $NaNH_2$; c) PhLi. ◀

a) 5-nitro- y 8-nitroquinolina; *b*) 2-amino- y 4-aminoquinolina (como la piridina, la quinolina sufre sustitución nucleofílica en las posiciones 2 y 4); *c*) 2-fenilquinolina.

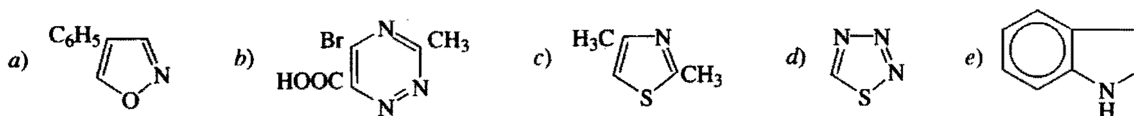
Problema 20.32 Establezca el mecanismo para la **síntesis de Bischler-Napieralski** de la 1-metilisoquinolina, a partir de la N-acetilfeniletilamina mediante reacción con ácido fuerte y P_2O_5, y luego con reacción de oxidación del producto intermedio, la dihidroisoquinolina. ◀

El mecanismo es similar al de la síntesis de Skraup (problema 20.30) en que el O carbonilo se protona y el C electrofílico ataca el anillo de benceno en la ciclización, para seguir luego la deshidratación y la oxidación.



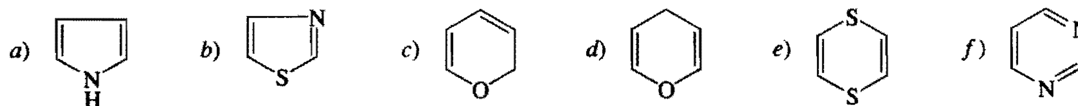
Problemas complementarios

Problema 20.33 Suministre los nombres sistemáticos para: ◀



a) 4-fenil-1,2-oxazol, *b)* ácido 3-metil-5-bromo-1,2,4-triazina-6-carboxílico, *c)* 2,4-dimetil-1,3-tiazol, *d)* 1,2,3,4-tiatriazol, *e)* 2,3-benzazol (indol).

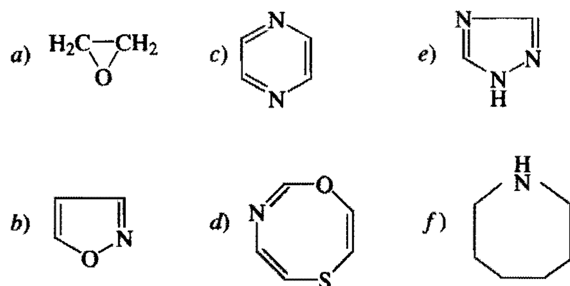
Problema 20.34 Dé el nombre sistemático de los siguientes compuestos: ◀



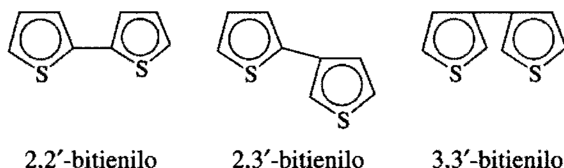
a) azol (pirrol), *b)* 1,3-tiazol, *c)* 2*H*-oxirina, *d)* 4*H*-oxirina (pirano), *e)* 1,4-ditiazina, *f)* 1,3-diazina (pirimidina).

Los productos 2*H* y 4*H* se utilizan en *c)* y *d)* para diferenciar la posición del átomo con sp^3 saturado. Los nombres comunes se presentan entre paréntesis.

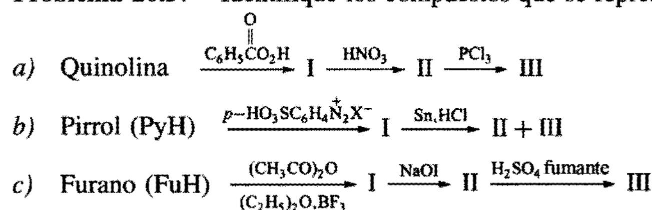
Problema 20.35 Escriba las estructuras para *a)* oxirano, *b)* 1,2-oxazol, *c)* 1,4-diazina (pirazina), *d)* 1-tia-4-oxa-6-azocina, *e)* 3*H*-1,2-4-triazol, *f)* azepano. ◀



Problema 20.36 ¿Cuántos tiofenil-tiofenos (**bitienilos**) son posibles? ◄



Problema 20.37 Identifique los compuestos que se representan con números romanos.

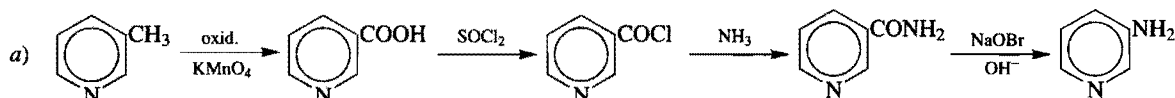


◄

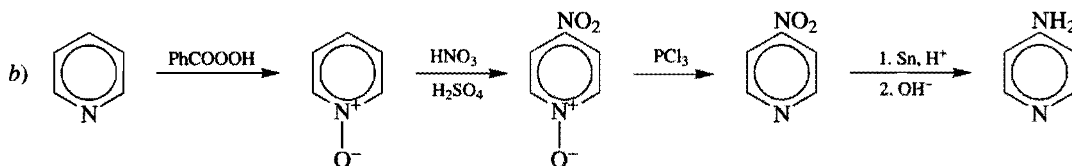
	I	II	III
a)	*N*-óxido de quinolina	*N*- óxido de 4-nitroquinolina	4-nitroquinolina
b)	2-PyN=NC$_6$H$_4$SO$_3$H-*p*	2-PyNH$_2$	*p*-$\overset{+}{N}H_3C_6H_4SO_3^-$
c)	2-FuCOCH$_3$	2-FuCOO$^-$Na$^+$	5-HO$_3$S-2-FuCOOH

Problema 20.38 Prepare *a*) 3-aminopiridina a partir de la *β*-picolina, *b*) 4-aminopiridina a partir de la piridina, *c*) 8-hidroxiquinolina a partir de la quinolina; *d*) ácido 5-nitro-2-furoico a partir del furfural, *e*) ácido 2-piridilacético a partir de la piridina. ◄

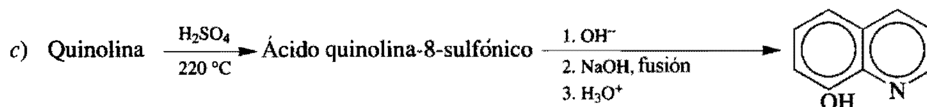
a)



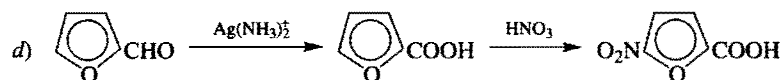
b)



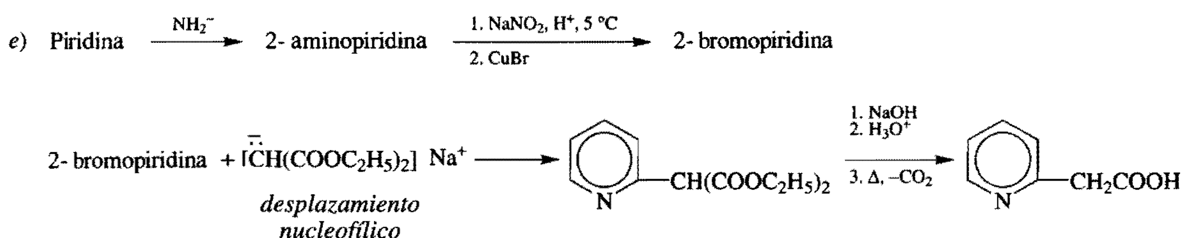
c)



d)



(El COOH estabiliza el anillo hacia el clivaje ácido del enlace de éter.)



Problema 20.39 *a*) Explique por qué el pirano [problema 20.34 *d*)] no es aromático. *b*) ¿Qué cambio estructural lo convertiría teóricamente en aromático? ◀

a) Se dispone de seis electrones: cuatro de los dos enlaces π y dos del átomo O. Sin embargo, el C^4 tiene hibridación sp^3 y no cuenta con ningún orbital *p* disponible para la superposición cíclica del orbital *p*. *b*) Convertir el C^4 en un carbocatión. El C^4 quedaría con hibridación sp^2 y tendría un orbital *p* vacío para la superposición cíclica.

Problema 20.40 ¿Cómo podría distinguirse la piridina de la piperidina a través de la espectroscopia infrarroja? ◀

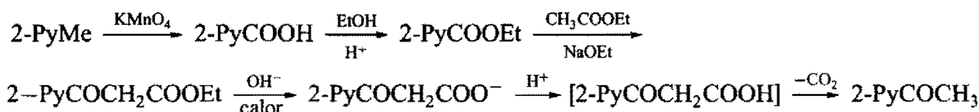
La piperidina tiene un enlace N—H que absorbe a 3500 cm^{-1} y un enlace H—C (sp^3) cuya banda de estiramiento está por debajo de 3000 cm^{-1}. La piridina no tiene ningún enlace N—H; tiene un enlace H—C (sp^2) cuya banda de estiramiento está por encima de 3000 cm^{-1}. C=C y C=N presentan bandas de estiramiento cerca de 1600 y 1500 cm^{-1}, respectivamente; las vibraciones del anillo aromático se dan cerca de 1200 y 1050 cm^{-1}, y las deformaciones de C—H a 750 cm^{-1}. El pico a 750 varía con la sustitución en el anillo de piridina.

Problema 20.41 ¿Cómo se podría distinguir entre anilina, piridina y piperidina con la espectroscopia de rmn? ◀

El NH_2 de la anilina es donante de electrones y protege los H aromáticos; su corrimiento químico es δ = 6.5 – 7.0 (para el benceno, el corrimiento químico es δ = 7.1). El N de la piridina es aceptor de electrones y protege débilmente los H aromáticos (δ = 7.5 – 8.0). La piperidina no es aromática y no tiene señales en estas regiones.

Problema 20.42 A partir de la piridina (PyH), la 2-picolina (2-PyMe) y cualquier reactivo sin anillo de piridina, prepare *a*) 2-acetilpiridina, *b*) 2-vinilpiridina, *c*) 2-ciclopropilpiridina, *d*) $2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, *e*) 2-PyC(Me)=$CHCH_3$, *f*) 2-piridincarboxaldehído. Cualquier compuesto sintetizado se puede utilizar en los pasos siguientes. ◀

a) A través de una condensación cruzada de Claisen:



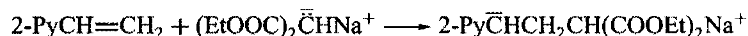
$$\text{2-PyMe} \xrightarrow{KMnO_4} \text{2-PyCOOH} \xrightarrow[H^+]{EtOH} \text{2-PyCOOEt} \xrightarrow[NaOEt]{CH_3COOEt}$$

$$\text{2-PyCOCH}_2\text{COOEt} \xrightarrow[\text{calor}]{OH^-} \text{2-PyCOCH}_2\text{COO}^- \xrightarrow{H^+} [\text{2-PyCOCH}_2\text{COOH}] \xrightarrow{-CO_2} \text{2-PyCOCH}_3$$

b) $\text{2-PyCOCH}_3 \xrightarrow{NaBH_4} \text{2-PyCHOHCH}_3 \xrightarrow{P_4O_{10}} \text{2-PyCH=CH}_2$

c) $\text{2-PyCH=CH}_2 + CH_2N_2 \xrightarrow{uv}$ producto

d) Mediante una adición de Michael:



$$\text{2-PyCH=CH}_2 + (EtOOC)_2\bar{C}HNa^+ \longrightarrow \text{2-Py}\ddot{C}HCH_2CH(COOEt)_2Na^+$$

Este α-piridilcarbanión se estabiliza a través de la deslocalización de la carga hacia el N del anillo (problema 20.30). El reflujo de la sal en el HCl causa la descarboxilación y da la sal de piridinio del producto que luego se neutraliza con OH^-.

e) Utilice la síntesis de Wittig: 2-PyCOMe + Ph_3P=$CHCH_3$ ⟶ productos (*trans* y *cis*).

f) $\text{2-PyCH=CH}_2 \xrightarrow[\text{2. Zn, HOAc}]{\text{1. }O_3} \text{2-PyCHO}$

Problema 20.43 *a*) Explique la aromaticidad de la α-piridona y la γ-piridona. *b*) Explique por qué la α-piridona predomina sobre el α-piridinol, especialmente en estado sólido. (Lo mismo es válido para los γ-tautómeros). *c*) ¿Cómo se puede demostrar, con la espectroscopia ir, cuál es el tautómero que predomina? ◀

a) *Véase* la figura 20-2 por el enlace π cíclico aromático extendido, con seis electrones. El carbono carbonilo suministra un orbital atómico p vacío, el N aporta un orbital atómico p con un par de electrones, y cada C con doble enlace suministra un orbital atómico p con un electrón.

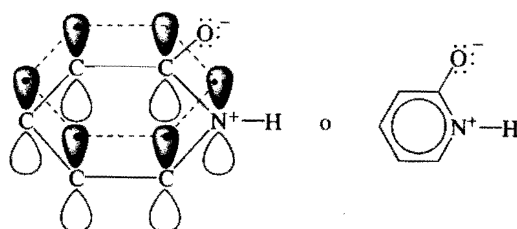


Fig. 20-2

b) El enlace N—H forma un fuerte enlace de H intermolecular, con el O del enlace C═O. Este enlace, repetido a través del sólido cristalino, une las moléculas en hélices sin fin.

c) El espectro ir del sólido (y la solución) muestran una fuerte banda de estiramiento del C═O.

ÍNDICE